

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Литвинов В. М.

Изучены молекулярно-динамические процессы на границе раздела наполнитель – линейный додекаметилпентасилоксан и наполнитель – полидиметилсилоксан. Определена температурная зависимость времени жизни молекул додекаметилпентасилоксана в адсорбированном состоянии. На фоне медленных процессов адсорбции – десорбции протекают сравнительно быстрые осцилляции адсорбированных звеньев. Уменьшение молекулярной подвижности в адсорбционном слое в большей степени зависит от адсорбционных взаимодействий, чем от геометрических препятствий у поверхности наполнителя. Обсуждена роль молекулярно-динамических процессов в усиливании силоксановых эластомеров.

Улучшение механических свойств эластомеров при введении в них активных наполнителей (эффект усиления) связывают с явлениями, происходящими на поверхности раздела полимер – наполнитель [1]. Однако о молекулярной природе эффекта усиления существуют противоречивые мнения [1, 2]. В большой степени это относится к силоксановым эластомерам, для которых усиление максимально по сравнению с другими эластомерами [2]. Одни авторы предполагают [3], что усиление силоксановых эластомеров обусловлено главным образом физическими (геометрическими) препятствиями, которые оказывают частицы наполнителя на полимерные цепи при деформации. По мнению других авторов [4, 5], усиление силоксановых эластомеров связано с увеличением внутренней энергии, возникающим в результате взаимодействия полимер – наполнитель, наполнитель – наполнитель. Эти противоречия в определенной степени можно объяснить тем, что к настоящему времени детально не определена роль молекулярно-кинетических явлений, происходящих в наполненных эластомерах при деформации. В то же время характер перегруппировок полимерных звеньев на поверхности частиц наполнителя и изменение конформационных состояний полимерных цепей при деформации тесно связаны с молекулярной подвижностью полимерных цепей, контактирующих с частицами наполнителя.

На основании исследований молекулярной подвижности [6, 7], адсорбции [6], вязкости граничного слоя [8] в системах полидиметилсилоксан (ПДМС) – адсорбент показано, что свойства ближайших к поверхности адсорбента полимерных звеньев сильно отличаются от их свойств в объеме. Толщина этого адсорбционного слоя по оценкам разных авторов составляет $\sim 10\text{--}20\text{ \AA}$.

В задачу настоящей работы входит изучение молекулярно-динамических процессов в адсорбционном слое: адсорбции – десорбции фрагментов цепи на поверхности наполнителя и реориентацией полимерных звеньев в адсорбированном состоянии.

Изучены композиции аэросила с додекаметилпентасилоксаном (ДМС) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_3-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и ПДМС с концевыми $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ группами ($M=1,5\cdot 10^6$). ДМС получен обработкой 1,5-дигидроксиметилтрисилоксана триметилхлорсиланом [9]¹. Композиция ДМС с аэросилом А-300 приготовлена следующим образом. Предварительно протоны групп ОН на поверхности аэросила заменены на дейтерий, что позволило устраниить их вклад в релаксацию протонов адсорбированных молекул

¹ Автор благодарен А. М. Музafferову и Е. А. Реброву за синтез ДМС.

ДМС. С этой целью аэросил вакуумировали 3 ч при 450 К, после этого колбу с аэро- силом заполняли парами D_2O . Такая обработка проведена 6 раз. Затем после ваку- умирования в течение 6 ч при 500 К аэросил в токе аргона поместили в ампулу и добавили ДМС. Чтобы уменьшить испарение ДМС при высоких температурах ($T_{кип} = 508$ К), в ампулу помещена стеклянная палочка, диаметр которой близок к внут- реннему диаметру ампулы, и ампула запаяна. Объемная доля наполнителя равна 0,6 (на 100 вес. ч. ДМС приходится 343 вес. ч. А-300). При условии равномерного покрытия толщина слоя ДМС на поверхности аэросила ~ 10 Å, что близко к двой- ному слою. Методики получения композиций на основе ПДМС описаны в работах [10, 11]. Удельная поверхность аэросилов, определенная по методу БЭТ, равна для А-300—286 м²/г, для модифицированного аэросила АМ-200—185 м²/г.

Времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 измеряли на ЯМР-спектро- метре SXP «BRUKER» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Методики описаны в работах [10, 11]. Спады свободной индукции можно было описать экспонен- циальной зависимостью или суммой двух экспонент, а кривые восстановления про- дольной намагниченности — экспоненциальной зависимостью.

В наполненных полимерах на молекулярную подвижность полимер- ных звеньев в определенной степени влияет характер их упаковки у по- верхности частиц наполнителя. Для систем ПДМС — адсорбент показано, что на поверхности раздела полимер — адсорбент происходит изменение конформационных состояний полимерных цепей [8, 12], а также возникают дефекты в их упаковке [11]. Это приводит к тому, что молекулярная подвижность отдельных фрагментов цепи, контактирующих с наполни- телем, сильно отличается друг от друга и размежевывается в широком интервале температур [11]. В связи с этим изучение динамических про- цессов у поверхности наполнителя удобно начать на более простой системе: ДМС — аэросил. Ниже будет показано, что подвижность диметилси- локсановых звеньев в адсорбированном состоянии мало зависит от моле- кулярной массы олигомера или полимера. Это дает основание использо- вать указанную систему в качестве модели для изучения явления адсорб- ции — десорбции на границе раздела полимер — накопитель.

Предварительно рассмотрим молекулярную подвижность в исходном ДМС. Температурные зависимости времен ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 ДМС приведены на рис. 1. Низкотемпературный минимум T_1 в области 94 К связан с вращением групп CH_3 вокруг связи Si—C, а вы- сокотемпературный минимум T_1 при 165 К и резкое увеличение T_2 выше 135 К вызваны реориентациями диметилсилоксановых звеньев вокруг связей Si—O, а также вращательной и трансляционной диффузией моле- кул ДМС [13].

Прежде чем рассмотреть изменения T_1 и T_2 в ДМС, возникающие в присутствии наполнителя, остановимся на особенностях ядерной маг- нитной релаксации малых молекул, адсорбированных на поверхности твердого тела. Для анализа таких данных широко используется модель Циммермана и Бриттина [14], которая предполагает существование молекул в двух состояниях: адсорбированном и неадсорбированном. Между указанными состояниями происходит обмен. Исключая случай очень мед- ленного обмена, измеряемые времена релаксации и весовые доли компо- нент (при двухкомпонентной релаксации) связаны со скоростью этого обмена, и анализ данных позволяет определить время жизни молекул в адсорбированном состоянии [14].

В присутствии наполнителя минимум T_1 в районе 165 К становится менее глубоким (рис. 2), что отвечает уменьшению доли подвижных молекул ДМС, а в области 250—300 К появляется слабовыраженный мини- мум, который связан с осцилляциями диметилсилоксановых звеньев ад-сорбированных молекул ДМС. Частота молекулярных движений при температурах минимумов близка к 10⁸ Гц [13]. Эти данные в дальнейшем будут сопоставлены с частотами процесса адсорбции — десорбции. Анало- гичные изменения T_1 , наблюдали ранее при введении наполнителя в вы- сокомолекулярный ПДМС [7], что свидетельствует об отсутствии сильной зависимости между подвижностью адсорбированных звеньев и молекуляр- ной массой олигомера или полимера.

Более сложно при введении наполнителя изменяется поперечная ре- лаксация ДМС. В интервале 130—215 К спад свободной индукции состоит

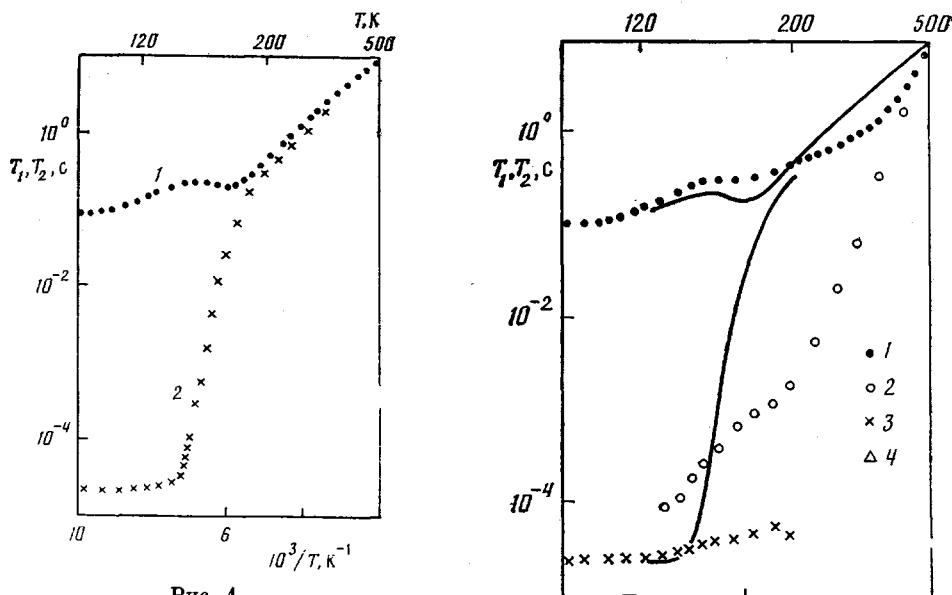


Рис. 1

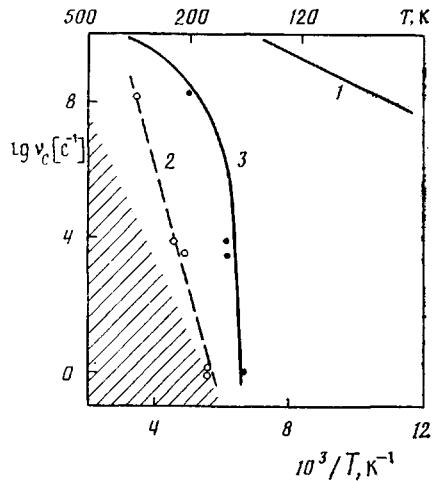


Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1) и T_2 (2) линейного додекаметилпентасилоксана

Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1), T_2^l (2) и T_2^s (3), а также доли компоненты спада свободной индукции, характеризуемой коротким временем релаксации T_2^s (4) для композиции ПДМС с аэросилом А-300. Для сравнения линиями показаны температурные зависимости T_1 и T_2 исходного ПДМС

Рис. 3. Температурные зависимости частот вращения групп CH_3 вокруг связи $\text{Si}-\text{C}$ (1) [13], движений звеньев цепи в адсорбционном слое (2) и вне его (точки) (3) в композициях ПДМС – немодифицированный аэросил [10]. Кривая 3 – температурная зависимость частот движений цепи в исходном ненаполненном ПДМС [13]. Заштрихована область, в которой идут процессы адсорбции – десорбции. Для определения формы температурной зависимости частот движений адсорбированных звеньев требуются дополнительные данные. Поэтому она условно показана штрихованной линией 2

из двух компонент экспоненциальной формы, причем доля компоненты, характеризуемой временем релаксации T_2^s , уменьшается с ростом температуры. Такая поперечная релаксация наблюдается для адсорбированных молекул [14–17].

Для молекул, содержащих более двух протонов, двухкомпонентный релаксационный спад может быть вызван не только обменными процессами, но и анизотропными движениями адсорбированных молекул [16,

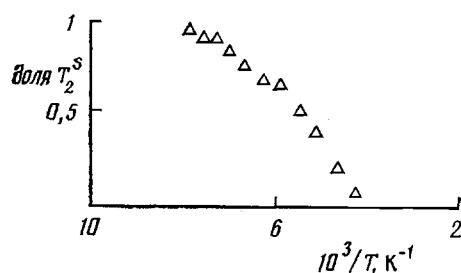


Рис. 2

[17]. Поэтому количественная интерпретация данных в нашем случае затруднена. Тем не менее можно оценить время жизни молекул ДМС в адсорбированном состоянии при двух температурах. Одна из них — температура, при которой доли компоненты с длинным временем релаксации T_2' , приближаются к единице. Это наблюдается в районе 240 К. При такой температуре время жизни молекул ДМС в адсорбированном состоянии τ_c^a по порядку величины должно совпадать со значением $T_2'=50$ мкс, т. е. частота процессов адсорбции — десорбции v_c^a при ~ 240 К близка к $1/T_2' \pi \tau_c^a \approx 3$ кГц. Другая температура — температура, при которой значения T_1 и T_2 композиции ДМС — аэросил становятся равными T_1 и T_2 исходного ДМС, близка к 500 К. Очевидно, что время жизни молекул ДМС в адсорбированном состоянии в данном случае приближается к нулю. При $1/T \rightarrow 0$ значение $v_{c_0}^a$, по-видимому, будет мало отличаться от v_{c_0} для реориентаций диметилсилоксановых звеньев в ПДМС ($v_{c_0}=5 \cdot 10^{11}$ [13]).

По полученным значениям v_c^a оценена температурная зависимость частот адсорбции — десорбции молекул ДМС и энергия активации этого процесса (~ 37 кДж/моль). На рис. 3 область, где в рамках рассматриваемой модели протекают указанные процессы, выделена штриховкой. Для сопоставления на рис. 3 приведены температурные зависимости частот молекулярных движений в наполненном ПДМС [10], которые, как было показано выше, близки к аналогичным движениям в системе ДМС — аэросил. Частота адсорбции — десорбции повышается с ростом температуры и на несколько порядков меньше частот осцилляций адсорбированных фрагментов цепи. Это свидетельствует о том, что за время жизни молекул ДМС в адсорбированном состоянии происходят многочисленные осцилляции силоксановых звеньев. Частота и амплитуда этих движений существенно меньше, чем у звеньев неадсорбированных фрагментов цепи [7, 10, 11].

Определим причины ограничения подвижности адсорбированных звеньев. Роль геометрических препятствий, вероятно, мала. Даже при достижении высокой ориентации полимерных цепей и уменьшении числа возможных конформаций цепи, что наблюдается, например, при переходе полидиэтилсилоксана из аморфного в мезоморфное состояние, частоты реориентаций полимерных звеньев вокруг оси цепи уменьшаются всего на $\sim 1,5$ порядка [18]. В то же время (рис. 3) частоты осцилляций адсорбированных звеньев на три — пять порядков меньше частот реориентаций звеньев неадсорбированных фрагментов цепи. Следовательно, ограничение динамики адсорбированных звеньев главным образом определяется их взаимодействием с поверхностью наполнителя.

Выше показано, что частоты осцилляций адсорбированных звеньев для ДМС и ПДМС близки. Можно полагать, что время жизни фрагментов цепи ПДМС в адсорбированном состоянии также будет мало отличаться от аналогичного времени для молекул ДМС. Однако в отличие от ДМС процессы адсорбции — десорбции не должны сопровождаться медленными трансляционными перемещениями фрагментов цепи относительно поверхности наполнителя из-за значительного уменьшения самодиффузии с ростом ММ [19]. Действительно, как показывают измерения [2, 12],

Зависимость подвижности адсорбированных звеньев от вида наполнителя

Наполнитель	Значения температур (К), при которых частота реориентаций адсорбированных звеньев в композициях ПДМС с аэросилом составляют	
	$6 \cdot 10^3$ Гц	$1,4 \cdot 10^8$ Гц
Аэросил А-300 (образец не содержит адсорбированной воды)	203	317
Аэросил А-300 (образец находится в запаянной ампуле над парами D_2O)	194	252
Модифицированный аэросил АМ-200	172	225
Ненаполненный ПДМС	159	193

время установления равновесного содержания связанного (нерасторимого) каучука, которое определяется диффузией полимерных цепей, при комнатной температуре превышает 140 дней.

Естественно, что на процессы адсорбции — десорбции и динамику адсорбированных звеньев существенное влияние должна оказывать химическая природа поверхности наполнителя. Косвенной мерой энергии взаимодействия является температура, при которой частота осцилляций адсорбированных звеньев достигает определенной величины. Воспользовавшись литературными данными [10, 11]. В указанных работах определены частоты осцилляций адсорбированных звеньев (таблица). Из этих данных следует, что замена гидроксильных групп на поверхности аэросила на гидрофобные группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ или присутствие адсорбированной наполнителем воды уменьшает адсорбционное взаимодействие диметилсилоксановых звеньев с поверхностью наполнителя. Как следствие, подвижность адсорбированных звеньев повышается, а степень их ориентации на поверхности наполнителя, по-видимому, падает. Для композиции ПДМС — АМ-200 в области 300 К T_2^* приближается к T_2^l , а доля T_2^l становится равной единице, т. е. в композициях на основе АМ-200 время жизни фрагментов цепи в адсорбированном состоянии приближается к нулю при ~ 300 К. Для сравнения напомним, что аналогичное явление для композиций с немодифицированным аэросилом имеет место при ~ 500 К.

Таким образом, в адсорбционном слое композиций ПДМС с аэросилом протекают следующие динамические процессы: адсорбция — десорбция фрагментов цепей и более быстрые осцилляции силоксановых звеньев в адсорбированном состоянии. Частоты указанных процессов повышаются с ростом температуры и зависят от химической природы поверхности наполнителя.

В заключение можно кратко остановиться на вопросе о влиянии адсорбции — десорбции силоксановых звеньев на поверхности наполнителя на усиление силоксановых эластомеров. Время жизни фрагментов цепи в адсорбированном состоянии как правило меньше времени воздействия нагрузки. Следовательно, многочисленные процессы адсорбции — десорбции, которые успевают пройти за время деформации, могут обеспечить эффективную перегруппировку полимерных цепей у поверхности наполнителя по механизму скольжения цепей. Динамические процессы в адсорбционном слое должны влиять на механические свойства композиций и их изменение от температуры. Интересно отметить, что в области 500 К композиции ПДМС с немодифицированными аэросилами теряют те механические свойства, которые были приобретены при введении наполнителя [2]. Именно при этих температурах время жизни фрагментов цепи в адсорбированном состоянии приближается к нулю.

Автор благодарен В. С. Папкову за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. 439 с.
2. Warrick E. L., Pierce O. R., Polmanteer K. E., Saam J. C. // Rubber Chem. and Technol. 1979. V. 52. № 3. P. 437.
3. Charlesby A., Morris J., Montague P. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 16. № 8. P. 4505.
4. Galanti A. V., Sperling L. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 11. P. 2785.
5. Galanti A. V., Sperling L. H. // J. Polymer Sci. B. 1970. V. 8. № 2. P. 115.
6. Yim A., Chahal R. S., St. Pierre L. E. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 583.
7. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1233.
8. Дерягин Б. В., Каравеев В. В., Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Хромова Е. Н. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 4. С. 846.
9. Музагаров А. М., Ребров Е. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 199.
10. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1149.
11. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1021.
12. Сазыкина О. С., Смирнова Л. А., Закордонец С. М. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 6. С. 1179.
13. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2482.

14. Zimmerman J. R., Brittin W. E. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 10. P. 1328.
15. Woessner D. E., Zimmerman J. R. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 8. P. 1590.
16. Pfeifer H. NMR-Basic Principles and Progress. N. Y., 1972. P. 53.
17. Tabony J. Progress in NMR Spectroscopy. Part 1. 1980. V. 14. P. 1.
18. Литвинов В. М., Ляерухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1529.
19. McCall D. W., Huggins C. M. // J. Appl. Phys. Letters. 1965. V. 7. № 6. P. 153.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
8.V.1987

MOLECULAR-DYNAMIC PROCESSES IN THE POLYDIMETHYL SILOXANE — FILLER INTERFACE

Litvinov V. M.

Summary

Molecular-dynamic processes in the filler — linear dodecamethylpentasiloxane and filler — PDMSO interface have been studied. The temperature dependence of the lifetime of dodecamethyl pentasiloxane molecules in adsorbed state have been determined. Besides slow adsorption-desorption processes the comparatively fast oscillations of adsorbed units are observed. A decrease of molecular mobility in an adsorptional layer depends on adsorptional interactions more than on geometrical hindrances near the filler surface. The role of molecular-dynamic processes in reinforcement of siloxane elastomers is discussed.