

УДК 541.64:539.199:547.4'128

**РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА**

**Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А.,
Слонимский Г. Л.**

В результате изучения молекулярной подвижности в кремнийорганических системах на основе ПДМС обнаружен вторичный релаксационный процесс. Анализ экспериментальных результатов и литературных данных позволил предложить общую схему развития молекулярных движений для композиций на основе ПДМС.

В последнее время большое внимание уделяют изучению релаксационных переходов в полимерах при температурах ниже температуры стеклования T_g . В частности, обсуждаются вопросы о природе β -перехода, его связи с α -переходом, о кинетических единицах движения и энергии активации этого процесса и т. д. [1–4]. Важность таких исследований несомненна, поскольку молекулярная подвижность определяет многие физические свойства полимеров.

Изучению α -релаксации в ПДМС посвящено большое число работ, и к настоящему времени получены надежные результаты, описывающие характер температурных зависимостей частот сегментальных движений (относящихся к α -релаксации) по данным ЯМР, ЭПР, диэлектрических и механических релаксационных измерений [5, 6]. В этих же работах приведены обобщающие температурные зависимости частот C_3 -вращения групп CH_3 вокруг связи $\text{Si}-\text{C}$. В то же время практически отсутствуют исследования, посвященные изучению β -перехода в ПДМС и каучуках на его основе. Методом ДСК с использованием специальной методики подготовки образцов в ПДМС обнаружен [2] переход в области 135–140 К с энергией активации $E=38\pm4$ кДж/моль, отнесенной авторами к β -переходу в ПДМС. (Величину E определяли из зависимостей температуры β -перехода от скорости нагревания.) Так же методом ДСК были обнаружены β -переходы в ПДМС-микрофазе ПДМС-содержащих блок-сополимеров. Минимальная температура β -переходов в ПДМС-микрофазе этих блок-сополимеров отвечала $\sim T_g$ в ПДМС, определенной в работе [2].

В настоящей работе с помощью диэлектрического метода, а также путем анализа литературных данных проведено исследование β -релаксации в каучуках и блок-сополимерах на основе ПДМС.

Объектами исследования служили вулканизованные перекисью кумиля кремнийорганические каучуки СКТ (полидиметилсилоксановый), СКТВ-1 (полидиметилметилвинилсилоксановый каучук, содержащий 0,5 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев), СКТВФ (полидиметилвинилфенилсилоксановый каучук, содержащий 0,3 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев и 8 мол.% метилфенилсилоксановых звеньев). Расстояние между узлами сетки в каучуках составляло ~ 1000 звеньев R_2SiO . Изучены также наполненные аэросилом A-300 перечисленные каучуки. На конец, были исследованы блок-сополимеры на основе полидиметилсилоксана и полифенилсиликсесквиоксана (ПФССО) [7] при различных соотношениях ПДМС- и ПФССО-звеньев.

Измерения проводили диэлектрическим методом по стандартной методике [8].

На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для каучуков СКТ и СКТВ-1. Очевидно наличие двух максимумов потерь, природа одного из них (с максимумом вблизи

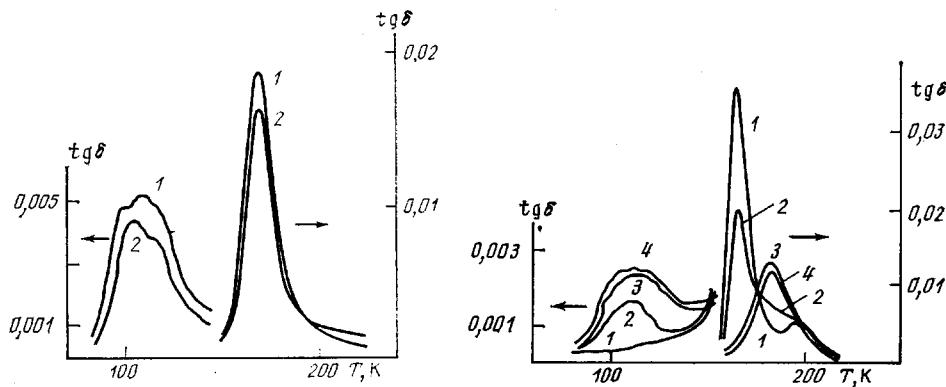


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для каучуков СГТ (1) и СГТВ-1 с $x \approx 40\%$

Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для каучука СГТБФ с $x=0$ (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4)

165 К) хорошо известна [8] и определяется расстеклованием каучуков (α -релаксация). Релаксационный максимум в области 100–110 К ранее не обнаруживался и не обсуждался. Отнесенные к β -релаксации ПДМС в работе [2] переходы проявлялись при существенно более высокой температуре. Перед тем как перейти к трактовке обнаруженных максимумов потерь, необходимо отметить, что вследствие высокой скорости кристаллизации каучуков СГТ и СГТВ-1 [9] получение образцов для диэлектрических исследований в аморфном состоянии невозможно и, следовательно, зависимости, представленные на рис. 1, отражают характер молекулярной подвижности в частично кристаллических образцах. Вместе с тем известно, что каучук СГТБФ кристаллизуется значительно медленнее, чем СГТ и СГТВ-1 [9], и это дает возможность, во-первых, получать аморфизованные образцы и, во-вторых, варьируя время выдержки при 193 К, изменять и контролировать степень кристалличности x .

На рис. 2 приведена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для каучука СГТБФ с $x=0, 10, 20$ и 40% (степень кристалличности определяли рентгенографически). Значение $x=10$ и 20% достигается в процессе быстро протекающей первичной, а $x=40\%$ – в результате длительной вторичной кристаллизации [9]. Для образца с $x=0$ проявляются два пика $\text{tg } \delta$: около 165 и около 195 К, отражающие расстеклование и процесс кристаллизации из стеклообразного состояния. Повышение x , как и следовало ожидать, согласно данным работы [8], сопровождается смещением максимума, отвечающего стеклованию, в область высоких температур. Для образца с $x=0$ около 110 К аномалий не наблюдается, тогда как для образцов с $x=10, 20$ и 40% проявляется отчетливый пик в этой области температур, причем интенсивность пика возрастает с повышением степени кристалличности в процессе первичной кристаллизации и остается неизменной при протекании вторичной.

Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для наполненных аэросилом каучуков также имеет аномалию в районе 100 К (рис. 3)¹. Аномалия наблюдается в виде ступенчатого повышения $\text{tg } \delta$ около 100 К и дальнейшего возрастания $\text{tg } \delta$ вплоть до пика, отвечающего стеклованию.

На рис. 4 приведены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для блок-сополимеров ПДМС : ПФССО с различным соотношением гибких и жестких блоков. Видно, что молекулярная подвижность образца 1 характеризуется следующими пиками $\text{tg } \delta$: при 138 К, обозначенного нами β' и отнесенного в работе [2] к β -переходу в ПДМС; около 155 К, отвечающего стеклованию; вблизи 166 К, связанного с кристаллизацией, и в районе 215 К, обоз-

¹ В области 210 К в наполненных образцах наблюдается максимум $\text{tg } \delta$, отнесенный нами [10] к размораживанию сегментальной подвижности в переходном слое (α' -релаксация).

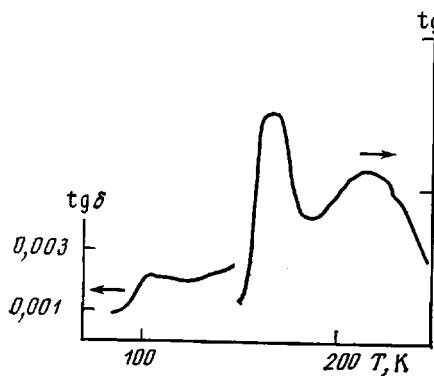


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для каучука СКТ ($\chi \approx 40\%$), наполненного 35 вес. ч. аэросиля А-300

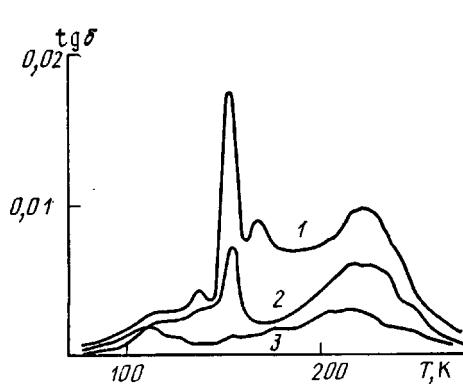


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для блок-сополимера ПДМС: ПФССО с соотношением диметилсиликсановых и фенилсилесквиоксановых звеньев 80 : 80 (1), 40 : 160 (2) и 20 : 160 (3); резко охлажденные образцы

значаемого α' и отражающего, по аналогии с наполненными полимерами, размораживание сегментальной подвижности в переходном слое ПДМС- и ПФССО-микрофаз. (В этом слое подвижность макромолекул ограничена, так как они по концам химически связаны с находящимися при указанных температурах в стеклообразном состоянии блоками ПФССО.) Отметим, что в области 100 К наблюдается ступенчатое возрастание $\text{tg } \delta$. Для образца 2 исчезает пик, связанный с кристаллизацией, и проявляется широкое плечо, (повышение потерь начинается со 100 К) со стороны низких температур у пика $\text{tg } \delta$, отражающего стеклование ПДМС-микрофазы. Образец 3 с максимальным содержанием жесткого блока характеризуется практически полным исчезновением пика стеклования и отчетливым проявлением максимума в области 110 К.

Таким образом, для всех исследованных объектов, т. е. для каучуков, наполненных каучуков и блок-сополимеров, содержащих ПДМС-цепи, в случае наличия в этих системах достаточной доли кристаллических областей, наполнителя или другой микрофазы (блок-сополимера), наблюдается отчетливый переход в районе 110 К. Именно этот переход отвечает, по нашему мнению, β -релаксации ПДМС. Реализуется он в случае возникновения областей с менее плотной упаковкой (дополнительный свободный объем). Такие области в частично кристаллическом ПДМС, в наполненных каучуках и в блок-сополимерах возникают, по-видимому, вследствие того, что участки значительной доли макромолекул (проходные цепи в частично кристаллическом образце, цепи, связанные с частицами наполнителя в наполненном каучуке, и цепи, связанные с другой микрофазой в блок-сополимере) ограничены по своей подвижности, что препятствует плотной упаковке², при которой реализуется кооперативное движение. Детальный механизм причин появления некооперативного квазинезависимого движения сегментов в аморфных областях кристаллического полимера на примере ПЭ обсужден в работе [12]. В рамках такого подхода понятно увеличение интенсивности β -перехода при повышении степени кристалличности и вырождение α -перехода ПДМС-микрофазы в блок-сополимере при подавляющем содержании жесткого блока. Таким образом, в областях с нарушенной упаковкой ПДМС-цепей вблизи 110 К реализуется конформационная подвижность цепей; при этом в качестве основного кинетического элемента выступает, согласно работе [2], участок цепи, соизмеримый с сегментом Куна.

² Уменьшение плотности упаковки ПДМС-цепей показано рентгенографическим методом на примере блок-сополимера ПДМС – ПФССО [11].

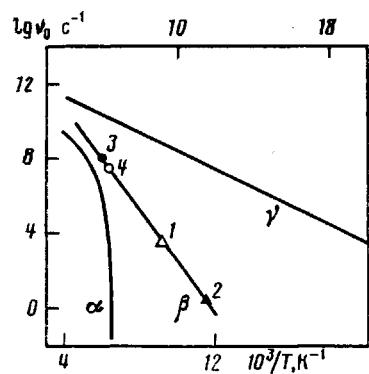


Рис. 5

Рис. 5. Температурно-частотная зависимость молекулярных движений α -, β -, γ -процессов в ПДМС: 1 – данные настоящей работы; 2–4 – данные работ [13], [6] и [14] соответственно

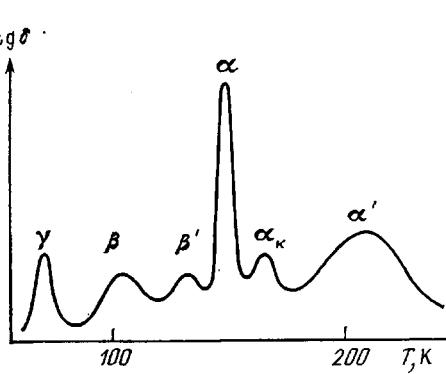


Рис. 6

Рис. 6. Схема развития молекулярной подвижности в кремнийорганических системах на основе ПДМС: γ -релаксация (размораживание вращения метильных групп); β -релаксация; промежуточная β' -релаксация; α -релаксация; α_k -релаксация (подвижность, связанная с кристаллизацией из стеклообразного состояния); α' -релаксация в переходных слоях

На рис. 5 показана температурная зависимость частот молекулярных движений β -релаксационного процесса, полученная из приведенных выше исследований и анализа литературных данных. Заметим, что в работах [13, 14] переходы, отвечающие построенной температурно-частотной зависимости, не трактовались в терминах β -перехода в ПДМС. Энергия активации β -процесса в ПДМС, оцененная из полученной зависимости, составляет ~ 28 кДж/моль. На этом рисунке представлены также температурные зависимости частот C_3 -вращения групп CH_3 вокруг связи $\text{Si}-\text{C}$ и сегментальных движений α -перехода в ПДМС по данным работы [5].

На рис. 6 приведена полученная на основании экспериментальных результатов и анализа литературных данных общая схема развития молекулярной подвижности в кремнийорганических каучуках на основе ПДМС, а также в композициях, содержащих ПДМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иргак В. И. Флуктуационная теория релаксационных и динамических свойств аморфных полимеров в области стеклования. Черноголовка, 1985. 24 с.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
3. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
4. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Квачев Ю. П., Мартиросов В. А., Оболонкова Е. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 681.
5. Törmälä P. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1979. V. 17. № 2. P. 297.
6. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2482.
7. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
8. Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 896.
9. Andrianov K. A., Slonimskij 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.
10. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П. // Композиционные полимерные материалы. 1984. № 22. С. 35.
11. Оболонкова Е. С., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 460.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
13. Иванов П. И. Дис.... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 216 с.
14. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. С. 31.

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

Поступила в редакцию
27.III.1987