ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 2

УДК 541.64:547.1'128

© 1992 г. С. Р. Нанушьян, А. Б. Полеес, В. Н. Илларионов, Г. В. Егоркина

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СЕТОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

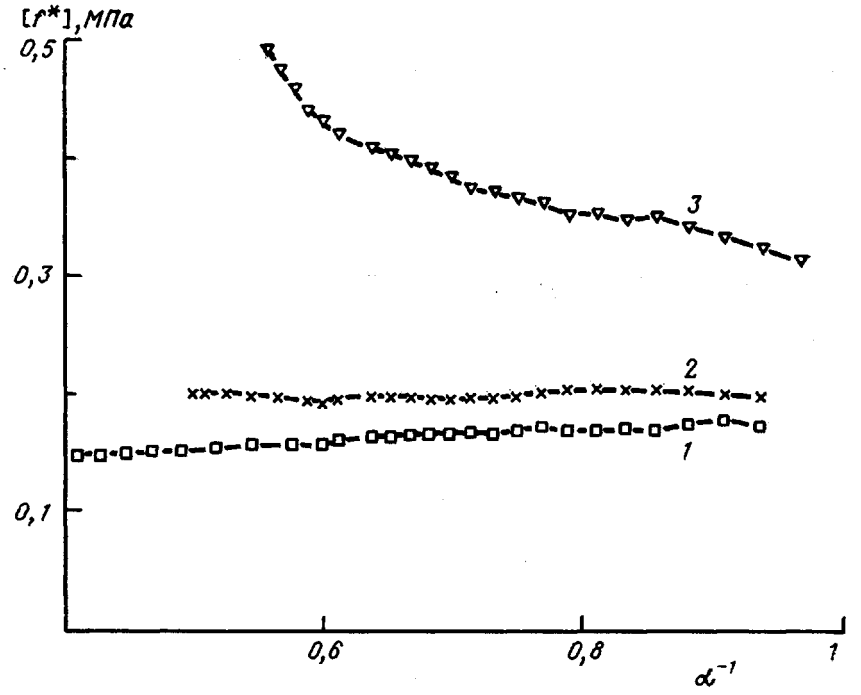
Изучено влияние различных факторов на параметры вулканизационных сеток, формирующихся за счет реакции гидросилилирования. Анализ изменения параметров $k$ и $\zeta$ позволяет сделать вывод о том, что полученные вулканизационные сетки по своему строению отличаются от ранее описанных в литературе, формирование которых протекает в присутствии разбавителя или в инертной атмосфере. Характерные особенности изученных вулканизационных сеток, для которых наблюдается сильное отклонение от аффинности, связаны с протеканием в ходе вулканизации побочной реакции дегидроконденсации.

Изучение структуры вулканизационных сеток эластомеров является одной из важнейших проблем современной химии полимеров. Наиболее ценные выводы о характере связей, образующихся при взаимодействии полимера со сшивающими агентами, и их влиянии на механические свойства полученных эластомеров можно сделать, исходя из величин параметров $k$ и $\zeta$, первый из которых определяет степень строгости ограничений, создаваемых зацеплениями, а второй — параметр, возрастающий при увеличении неоднородности вулканизационной сетки [1].

В области химии кремнийорганических эластомеров указанные исследования проведены рядом авторов и описаны в достаточно большом числе работ, в основном Флори, Эрмана и Марка. Следует отметить, что объектами исследования в этих экспериментах служили, как правило, модельные соединения, характеризующиеся четко фиксированным положением функциональных групп в молекуле. Кроме того, при изучении составов на основе винилсодержащих низкомолекулярных полисилоксанов их вулканизацию осуществляли в особых условиях (например, в инертной атмосфере), сводящих к минимуму возможность протекания побочных реакций.

Одним из наиболее перспективных видов кремнийорганических полимерных материалов в силу уникального сочетания высоких эксплуатационных показателей являются кремнийорганические полимер-олигомерные композиции на основе низкомолекулярных винилсодержащих каучуков, в состав которых в качестве сшивающего агента входят олигосилоксаны, содержащие SiH-группы, статистически распределенные по молекуле. Как правило, эти составы характеризуются значительным мольным избытком SiH-групп по отношению к винильным группам. Поэтому исследование вулканизационных сеток, образующихся в ходе их формирования в реальных условиях, представляет достаточный научный интерес.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны $\alpha,\omega$-*бис*-(тривинилсилокси)полидиметилсилоксаны различной молекулярной массы (ВПМС) и $\alpha,\omega$-*бис*-(триметилсилокси)олигодиметилметилгидридсилоксаны (ОГС) с разным содержанием SiH-групп в молекуле. Характеристики используемых соеди-




Зависимость Муни – Ривлина для смеси ВПМС-1 с ОГС-4 при массовом соотношении ВПМС-1 : ОГС-4=100 : 5 (*1*), 100 : 10 (*2*) и 100 : 20 (*3*)

нений представлены в табл. 1. Вулканизацию смесей ВПМС с ОГС осуществляли путем их термообработки в течение 6 ч при 150° в присутствии катализатора Спайера. Дозировка катализатора в пересчете на Pt составляла $4{,}7 \cdot 10^{-3}$%. Зависимости Муни – Ривлина снимали на разрывной машине марки «Instron 1122». Набухание образцов проводили в бензоле в течение 24 ч.

На рисунке в качестве примера представлены зависимости Муни – Ривлина для одной пары ВПМС – ОГС при разном массовом соотношении ингредиентов. Видно, что при концентрации ОГС больше 10% от массы ВПМС указанная зависимость имеет искаженный вид и не соответствует линейному уравнению Муни – Ривлина с положительной величиной коэффициента $2C_2$. Поэтому в дальнейшем мы проводили исследования составов с массовым соотношением ВПМС : ОГС=100 : 5 и 100 : 10.

Прежде всего для прямолинейного участка зависимости приведенной нагрузки [f*] от величины обратной деформации $\alpha^{-1}$ методом наименьших квадратов определяли значения коэффициентов $2C_1$ и $2C_2$, входящих в уравнение Муни – Ривлина. После этого по методу [2] вычисляли пара-

*Таблица 1*

**Исходные силоксаны**

| Винилсодержащие силоксаны | | | | | Олигогидридсилоксаны | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Силоксан | $\overline{M}_\eta \cdot 10^{-2}$ | $\overline{M}_w \cdot 10^{-2}$ | $\overline{M}_n \cdot 10^{-2}$ | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ | Силоксан | $\overline{M}_n$ | SiH-группы, % | Число SiH-групп в молекуле |
| ВПМС-1 | 300 | 614 | 335 | 1,83 | ОГС-1 | 4770 | 0,46 | 17 |
| ВПМС-2 | 500 | 864 | 417 | 13,7 | ОГС-2 | 2870 | 0,78 | 21 |
| ВПМС-3 | 600 | 911 | 550 | 1,66 | ОГС-3 | 4290 | 0,71 | 32 |
| ВПМС-4 | 950 | 1300 | 801 | 1,62 | ОГС-2 | 7500 | 0,51 | 36 |

*Таблица 2*

**Параметры исследованных вулканизационных сеток**

| Смесь силоксанов | ВПМС : ОГС | $M_c$, г/моль | $2C_2 : 2C_1$ найдено | $2C_2 : 2C_1$ вычислено | $k$ | $\zeta$ | $m$ | $A$ | $A_{Ph}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ВПМС-1+ОГС-1 | 100 : 10 | 5 710 | 0,158 | 0,190 | 1,34 | 1,170 | −0,37 | 0,359 | 0,925 |
| ВПМС-1+ОГС-3 | 100 : 10 | 4 856 | 1,238 | 1,400 | 1,23 | 1,410 | 0 | 0,369 | 0,928 |
| ВПМС-1+ОГС-4 | 100 : 10 | 4 988 | 0,437 | 0,494 | 1,24 | 1,320 | −0,01 | 0,367 | 0,927 |
| ВПМС-2+ОГС-1 | 100 : 5 | 11 623 | 0,436 | 0,506 | 2,44 | 0,490 | −0,69 | 0,319 | 0,912 |
| | 100 : 10 | 8 429 | 0,234 | 0,272 | 1,54 | 0,890 | −0,38 | 0,335 | 0,918 |
| ВПМС-2+ОГС-2 | 100 : 10 | 9 063 | 0,232 | 0,257 | 1,65 | 0,780 | −0,45 | 0,331 | 0,917 |
| ВПМС-2+ОГС-3 | 100 : 5 | 10 701 | 0,274 | 0,322 | 2,04 | 0,560 | −0,56 | 0,323 | 0,914 |
| | 100 : 10 | 6 600 | 0,099 | 0,089 | 1,84 | 1,010 | −0,32 | 0,412 | 0,937 |
| ВПМС-2+ОГС-4 | 100 : 5 | 10 780 | 0,591 | 0,678 | 2,08 | 0,670 | −0,51 | 0,323 | 0,914 |
| | 100 : 10 | 7 411 | 0,156 | 0,149 | 1,4 | 1,010 | −0,27 | 0,343 | 0,920 |
| ВПМС-3+ОГС-1 | 100 : 5 | 13 757 | 0,354 | 0,412 | 1,99 | 0,560 | −0,52 | 0,311 | 0,909 |
| | 100 : 10 | 8 614 | 0,402 | 0,449 | 1,33 | 1,170 | −0,14 | 0,334 | 0,918 |
| ВПМС-3+ОГС-3 | 100 : 5 | 12 809 | 0,282 | 0,327 | 1,81 | 0,560 | −0,45 | 0,315 | 0,911 |
| | 100 : 10 | 6 577 | 0,007 | 0,025 | 1,26 | 1,170 | −0,26 | 0,350 | 0,923 |
| ВПМС-3+ОГС-4 | 100 : 5 | 12 784 | 0,426 | 0,480 | 1,8 | 0,680 | −0,43 | 0,315 | 0,911 |
| | 100 : 10 | 7 652 | 0,424 | 0,474 | 1,26 | 1,320 | −0,13 | 0,341 | 0,920 |
| ВПМС-4+ОГС-1 | 100 : 5 | 15 229 | 0,671 | 0,541 | 1,52 | 0,741 | −0,20 | 0,307 | 0,908 |
| | 100 : 10 | 8 771 | 2,970 | 5,464 | 1,182 | 1,630 | 0 | 0,333 | 0,917 |
| ВПМС-4+ОГС-2 | 100 : 5 | 14 303 | 0,443 | 0,410 | 1,46 | 0,860 | −0,29 | 0,310 | 0,909 |
| | 100 : 10 | 8 965 | 0,654 | 0,902 | 1,19 | 1,610 | 0 | 0,332 | 0,917 |
| ВПМС-4+ОГС-3 | 100 : 5 | 14 471 | 0,456 | 0,522 | 1,47 | 0,522 | −0,26 | 0,309 | 0,908 |
| | 100 : 10 | 7 411 | 0,132 | 0,156 | 1,127 | 1,280 | 0 | 0,342 | 0,920 |
| ВПМС-4+ОГС-4 | 100 : 5 | 13 864 | 0,491 | 0,541 | 1,44 | 0,910 | −0,2 | 0,311 | 0,909 |
| | 100 : 10 | 8 102 | 0,267 | 0,297 | 1,157 | 1,300 | −0,6 | 0,337 | 0,919 |

метры $k$ и $\zeta$, при которых экспериментальные и теоретические значения величины $2C_2/2C_1$ различаются не более чем на 10%. При проведении этих расчетов использовали значения объемной доли полимера в образце $V_{2c}$ и молекулярной массы между узлами сетки $M_c$, определенные методом равновесного набухания в бензоле. Константу Хаггинса определяли в соответствии с уравнением [3]

$$\chi=0{,}484+0{,}333V_{2c} \qquad (1)$$

Удельное значение ранга цикла $\xi/V_0$ рассчитывали по уравнению [4]

$$\frac{\xi}{V_0}=\left(\frac{\rho}{2M_0}\right)\left(1-3\frac{M_0}{\overline{M}_n}\right), \qquad (2)$$

где $\overline{M}_n$ — среднечисленная молекулярная масса ВПМС, $\rho$ — плотность ВПМС, равная 0,98 г/см$^3$, $V_0$ — исходный объем образца.

Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно, по мере роста густоты вулканизационной сетки (понижения величины $M_c$) для одной пары ВПМС — ОГС наблюдается увеличение параметра $\zeta$, что, согласно работам [1, 5], является признаком возрастания неоднородности сформировавшейся трехмерной структуры.

Что касается параметра $k$, то, как видно из табл. 2, для одной пары ВПМС — ОГС наблюдается обратная зависимость. В то же время для всех

образцов с одинаковым соотношением ингредиентов по мере уменьшения молекулярной массы ВПМС происходит рост густоты вулканизационной сетки и значения параметра $k$. Влияние вида ОГС на характер изменения $k$ неоднозначно, но при увеличении числа функциональных SiH-групп в его молекуле наблюдается общая тенденция к уменьшению этой величины. Подобное явление было отмечено и в работе [6].

Согласно выдвинутым ранее теоретическим предположениям, значение $k$ пропорционально степени взаимопереплетения макромолекулярных цепей [2]. Подтверждением этого предположения служит наблюдаемое Эрманом и Марком [2] уменьшение параметра $k$ при уменьшении густоты вулканизационной сетки, вызванном увеличением концентрации разбавителя, в присутствии которого получают образцы. Однако в нашем случае условия формирования трехмерной структуры отличаются от условий, в которых были проведены предыдущие эксперименты. Помимо отсутствия какого-либо инертного разбавителя наличие влаги воздуха может приводить к протеканию в процессе вулканизации помимо реакции гидросилилирования следующих реакций:

$$\equiv SiH + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + H_2$$
$$2\equiv SiOH \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + H_2O$$

Указанные реакции приводят к образованию вулканизационной сетки, содержащей в своих узлах как дисилэтановые, так и силоксановые поперечные связи. Строение подобных вулканизационных сеток было подробно изучено авторами работы [7], в которой методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано наличие в них неоднородностей размером ~100 Å, образующихся именно при дегидроконденсации ОГС. Доля этих неоднородностей возрастает при увеличении вероятности протекания вышеупомянутого процесса, т. е. с ростом количества ОГС и молекулярной массы ВПМС. По всей вероятности, наличие подобного рода образований в исследуемых вулканизационных сетках препятствует взаимопереплетению макромолекул ВПМС и приводит к уменьшению параметра $k$. Подтверждением высказанного предположения служит и рост значения $\zeta$ при увеличении концентрации ОГС, свидетельствующий, как было указано выше, о повышении степени гетерогенности вулканизационной сетки.

Значительное отличие исследуемых вулканизационных сеток от изученных ранее проявляется также и в следующем. Согласно работе [2], неоднородность вулканизационной сетки можно охарактеризовать величиной $m$, входящей в уравнение

$$k = 2(2C_1)^{-1/2} V_{2c}^{4/3+m}, \quad (3)$$

где $2C_1$ — коэффициент в уравнении Муни — Ривлина, теоретическое значение которого можно определить из выражения

$$2C_1 = (\xi kT/V_0) V_{2c}^{-1/3} \quad (4)$$

Здесь $k$ — константа Больцмана; $T$ — абсолютная температура, равная 298 К.

Из уравнений (3) и (4) вытекает, что значение параметра $\Psi$, вычисляемое по уравнению

$$\Psi = k(2C_1)^{1/2}/2V_{2c}^{4/3+m}, \quad (5)$$

должно равняться единице. Исходя из экспериментальных значений коэффициента $2C_1$, определяли значение $m$, при котором вычисленное значение $\Psi$ отличается от единицы не более чем на 5%. Полученные значения $m$ приведены в табл. 2. Видно, что, во-первых, в отличие от результатов, полученных Эрманом и Марком [2], $m$ имеет отрицательное значение, т. е.

для точного совпадения экспериментальных результатов с теоретическими в данном случае показатель степени $^4/_3$ в уравнении (3) должен быть уменьшен, а, во-вторых, с ростом содержания ОГС происходит увеличение значения $m$, в ряде случаев вплоть до нуля.

Наблюдаемая закономерность может служить подтверждением того, что в данном случае мы имеем дело с особым случаем трехмерной структуры, гетерогенность которой носит иной характер, чем у вулканизационных сеток, полученных в присутствии значительного количества разбавителя [2], для которых наблюдается рост $\zeta$ при уменьшении значения $V_{2c}$.

Следует также отметить, что изученные вулканизационные сетки характеризуются существенной степенью отклонения от аффинности, о чем свидетельствует тот факт, что параметр $A$, определенный по методу, изложенному в работе [8], оказывается значительно меньше единицы. Согласно этому методу, значение параметра $A$, которое для аффинных сеток равно единице, определяют исходя из уравнения

$$\frac{\rho}{M_{c_1}} = -\frac{\ln(1-V_{2c})+V_{2c}+\chi V_{2c}^2}{V(A^2V_{2c}^{1/3}-V_{2c}/2)}, \qquad (6)$$

($V$ — мольный объем растворителя, $M_{c_1}$ — молекулярная масса между узлами вулканизационной сетки, определяемая по уравнению)

$$M_{c_1} = \left[\frac{3M_0^{3\nu}(0{,}5-\chi)^{-3/5}}{4\pi N_A\beta^3\alpha^3}\right]^{1/(3\nu-1)} \cdot (\rho V_{2c})^{1/(1-3\nu)}, \qquad (7)$$

где $M_0$ — молекулярная масса мономерного звена ВПМС, равная 74 г/моль; $\nu$ — константа, равная 0,6; $\beta$ — отношение радиуса вращения линейной полимерной цепи к расстоянию между концами цепи в сетке при равновесном набухании; $\alpha$ — длина сегмента.

В нашем случае принимаем $\beta=6^{-0,5}$, $\alpha=8{,}47\cdot10^{-10}$ м [8]. Полученные значения параметра $A$ приведены в табл. 2. Как видно, исследуемые вулканизационные сетки в значительной степени отличаются не только от аффинных, но и от фантомных сеток, для которых значение параметра $A$ определяют по уравнению [8]

$$A_{ph} = \sqrt{(V_{2c}^{1/3}+1)/2} \qquad (8)$$

Таким образом, в результате проведенных исследований нам удалось выявить ряд особенностей вулканизационных сеток, образующихся при структурировании в присутствии влаги воздуха смесей винил- и гидридсодержащих полисилоксанов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Flory P. J., Erman B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 800.
2. *Erman B., Mark J. E.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2892.
3. *Flory P. J., Tatara Y.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 683.
4. *Queslel J.-P., Fontaine F., Monnerie L.* // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1086.
5. *Queslel J.-P., Thirion P., Monnerie L.* // Polymer. 1986. V. 27. № 12. P. 1869.
6. *Sanjuan J., Llorente M. A.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1988. V. 26. № 2. P. 235.
7. *Ушанов С. М., Плавник Г. М., Нанушьян С. Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 735.
8. *Oikawa H., Murakami K.* // Rubb. Chem. and Technol. 1987. V. 60. № 4. P. 579.



Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва



Поступила в редакцию 22.04.91

S. R. Nanush'yan, A. B. Polees, V. N. Illarionov,
G. V. Yegorkina

# FEATURES OF THE STRUCTURE OF THE VULCANIZATIONAL NETWORKS OBTAINED FROM VINYL-CONTAINING LOW-MOLECULAR POLYDIMETHYLSILOXANES

Summary

Influence of various factors (MM of vinyl-containing polysiloxane, functionality of the crosslinking agent, components ratio) on parameters of vulcanizational networks formed as a result of thermal freatment of polymer-oligomer compositions cured following the hydrosilylation reaction has been studied. Analysis of the change of $k$ and $\zeta$ parameters permits to conclude the difference of the structure of obtained vulcanizational networks from those described earlier and formed in the presence of a diluent or in the inert medium. The pecularities of vulcanizational networks under study characterized by the strong deviation from affinity are related with proceeding of the side dehydrocondensation reaction.