

ПРОБЛЕМА НЕОДНОРОДНОСТИ СЕТОК В СИЛОКСАНОВЫХ ВУЛКАНИЗАТАХ

© 1993 г. Ю. А. Южелевский, Л. А. Сарафанова, А. С. Рамш

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская, 1

Поступила в редакцию 17.12.92 г.

Неоднородные сетки силоксановых вулканизатов получены взаимодействием смесей α , ω -бис-(тривинилсилокси)олигодиметилсилоксанов существенно разной молекулярной массы с силоксановым олигомером, содержащим связи Si-H. Исследованы физико-механические свойства, деформационное поведение и кристаллизационная способность силоксановых вулканизатов. Установлено, что неоднородность сетки, вызванная наличием в ней коротких и длинных цепей, приводит к возрастанию модуля упругости и предельного разрывного механического напряжения вулканизата. Это происходит, по-видимому, за счет перераспределения механического напряжения на цепях разной длины. Наблюдаемое у таких вулканизатов увеличение интенсивности тангенса угла механических и диэлектрических потерь в области стеклования, вероятно, связано с изменением условий зародышеобразования при кристаллизации ПДМС-цепей. В отличие от ранее опубликованных результатов нами обнаружено, что зависимость наибольшего для данной пары олигомеров значения прочности от отношения молекулярных масс смешиываемых олигомеров носит экстремальный характер.

Уже сравнительно давно известно, что неоднородность сетки полимерного материала не является его принципиальным недостатком. Более того, создавая структуры с оптимальной степенью неоднородности, целый ряд исследователей добивались улучшения физико-механических показателей материала [1, 2]. Обычно такие структуры создавали, смешивая полимеры различной химической природы. Дж. Марк с сотр. получали силоксановые материалы с улучшенными свойствами из смесей полимеров одной хи-

мической природы и существенно разной молекулярной массы [3]. В первом случае вулканизации подвергается двухфазная система, и этим объясняется изменение свойств вулканизатов при переходе от однородных к неоднородным сеткам. Во втором случае смесь не является двухфазной, но свойства вулканизатов, полученных из нее, заметно отличаются от свойств вулканизатов, полученных из индивидуальных полимеров, т.е. из однофазных систем. Марк использовал в своей работе олигомеры с двумя концевыми функциональными группами и полифункциональный сшивящий агент. Применение олигомеров, имеющих функциональные группы только на концах цепи, позволяло контролировать распределение длин цепей между сшивками, а также уменьшать число дефектов сетки, особенно типа свободных концов олигомерных цепей [3]. Поскольку для цепи вероятность ее вхождения в сетку обоими концами пропорциональна квадрату числа концевых функциональных групп, мы использовали цепи с наибольшим возможным их числом: α , ω -бис-(тривинилсилокси)олигодиметилсилоксаны.

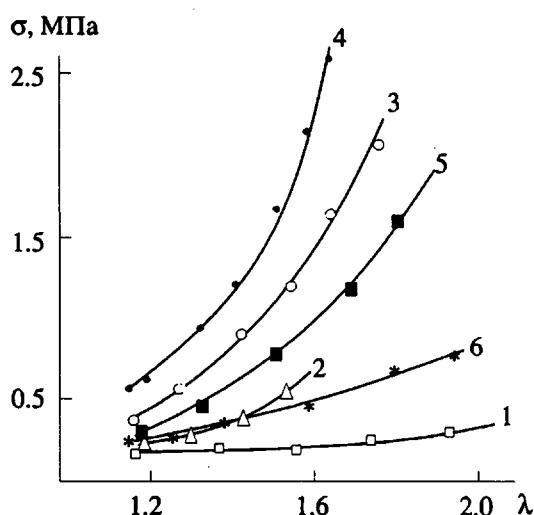


Рис. 1. Деформационные кривые для вулканизатов, полученных из смесей с $M_n^{\text{кор}} : M_n^{\text{дл}} = 0.1$ и содержанием низкомолекулярного олигомера: 0 (1), 16 (2), 58 (3), 70 (4), 77 (5) и 90 мол. % (6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α , ω -Бис-(тривинилсилокси)олигодиметилсилоксаны, характеристики которых приведены в табл. 1, были получены анионной полимеризацией циклодиметилсилоксанов в присутствии гексавинилдисилоксана. Их попарно смешивали в различных отношениях и сшивали с помощью диметил(этилгидрид)силоксана (ОГС) со статистическим распределением кремнийгидридных групп и содержа-

нием активного водорода 0.5 мас. %. В качестве катализатора использовали соединение родия. Вулканизаты получали, выдерживая композиции при 150°C в течение 2 ч, и определяли значения их предельного разрывного напряжения σ , а также степень равновесного набухания в гексане и бензоле. Диэлектрические измерения проводили на мосту TR-9701. Использовали пленочные образцы толщиной 0.5 мм и диаметром 5 см. Интервал температур -150 ... +20°C. Динамические механические измерения проводили на маятниковом эластомере КС [4] в интервале -150 ... +20°C. Для исключения влияния кристаллизации на интенсивность α -переходов измерения начинали с охлаждения образца до температуры жидкого азота со скоростью 50 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что вулканизаты, полученные из смеси одних и тех же олигомеров (например, $\bar{M}_n = 9.6 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 5.8 \times 10^4$), независимо от ее объемного состава имеют близкие значения равновесного набухания ($\approx 105\%$), т.е. средняя густота сетки для них практически одинакова (\bar{M}_c , рассчитанная по формуле, приведенной в работе [2], равна $\sim 18.5 \times 10^3$), хотя физико-механические свойства сопоставляемых материалов (табл. 2) и деформационное поведение (рис. 1) различны. Для выяснения причины этого различия кривые на рис. 1 были обработаны по уравнению Муни-Ривлина, т.е. построены зависимости f^* от λ^{-1} :

$$f^* = \frac{\sigma}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1},$$

где σ – напряжение, МПа; λ^{-1} – относительное удлинение; C_1 и C_2 – константы.

Как известно, уравнение Муни-Ривлина справедливо в достаточно широком интервале λ^{-1} только для однородных сеток. Чем выше неоднородность сетки, тем короче линейный участок на графике $f^*(\lambda^{-1})$. Действительно, кривая для сетки из индивидуального олигомера имеет наибольший линейный участок (рис. 2, кривая 1). При переходе к сеткам, полученным из смесей, по мере увеличения содержания низкомолекулярного олигомера величина линейного участка (неоднородность сетки) сначала растет, а затем снова падает. Так же меняется и модуль упругости. Наиболее неоднородную сетку и наибольшее значение модуля упругости (наименьшую податливость) (рис. 2, кривая 4) имеет вулканизат, характеризуемый наибольшим значением σ (табл. 2).

В нашем случае неоднородность сетки может быть вызвана лишь различиями в распределении расстояний между сшивками, т.е. наличием длинных и коротких цепей. По-видимому, различное их соотношение в сетке создает более или менее

близкие к оптимальным условия для перераспределения механического напряжения между цепями. Длинные цепи в данном случае играют роль демпфера. Они препятствуют росту центров разрушения, благодаря чему короткие цепи в предразрывном состоянии могут удлиняться за счет деформации валентных углов и, возможно, валентных связей. При этом повышается модуль упругости и прочность вулканизата.

Можно было ожидать также влияния неоднородности сетки на кристаллизационную способность олигомерных цепей подобно тому, как это имело место для силоксанодержащих блок-сополимеров, когда концы ПДМС-блока фиксированы

Таблица 1. Свойства α , ω -бис-(тривинилсилокси)олигодиметилсилоксанов

Динамическая вязкость, Па с	Характеристическая вязкость, дЛ/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Содержание винильных групп, мас. %
0.17	0.14	29.9	6.3	4.73	3.38
0.3	0.14	24.0	9.6	2.51	1.80
1.03			14.3		1.13
3.0		62.0	21.7	2.89	0.75
5.05	0.31	77.0	24.9	3.43	0.65
36.0	0.43	171.0	58.0	6.49	0.28
			315.0		0.05

Таблица 2. Зависимость предельного разрывного механического напряжения σ вулканизатов от доли низкомолекулярного олигомера в вулканизируемой смеси для пары олигомеров с $\bar{M}_n^{k\text{op}}/\bar{M}_n^{\text{д.1}} = 0.2$

Содержание низкомолекулярного олигомера в смеси, мол. %	σ , МПа	Степень равновесного набухания, %
100	0.7	90
97	0.8	92
90	1.3	111
82	3.0	97
77	6.7	100
73	8.9	107
70	11.5	105
65	9.9	100
58	8.9	108
48	3.7	109
16	1.7	115
0	1.1	180

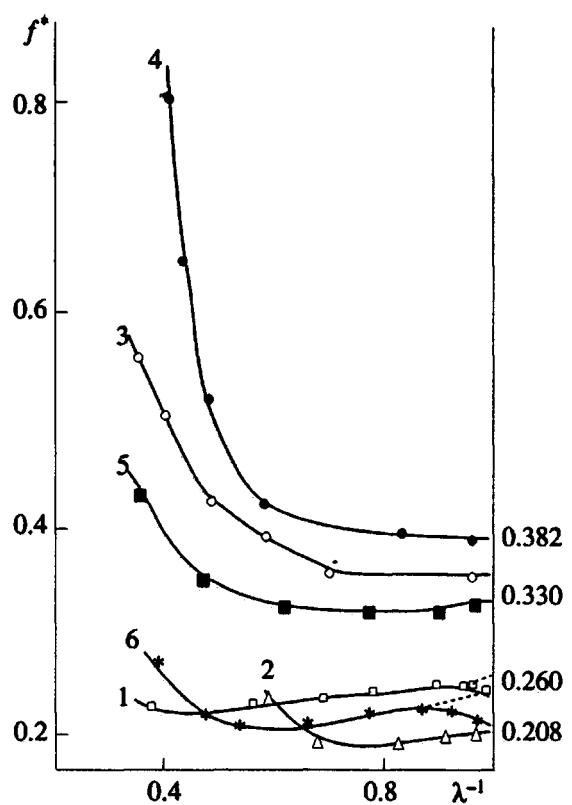


Рис. 2. Деформационные кривые рис. 1 в координатах уравнения Муни–Ривлина.

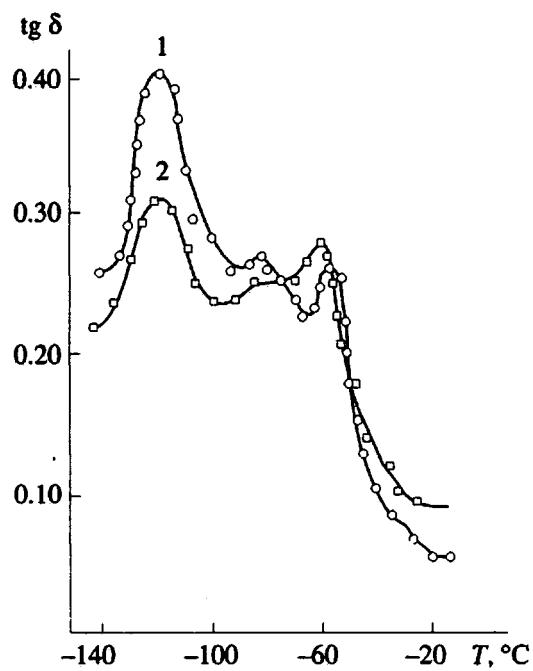


Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для вулканизатов, полученных из смесей с $\bar{M}_n^{\text{коп}} / \bar{M}_n^{\text{дл}} = 0.1$ и содержанием низкомолекулярного олигомера 77 (1) и 58 мол. % (2).

лись в домене [5]. Для выяснения роли такого фактора влияния образцы вулканизатов исследовали методами механической и диэлектрической релаксации. На рис. 3 представлены типичные температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для образцов двух составов. Как видно, наблюдается неизменность температуры α -перехода и температурного интервала кристаллизации. Однако интенсивность максимума $\tan \delta$ в области стеклования несколько выше для образца с наибольшей неоднородностью сетки. Аналогичные зависимости наблюдались и для тангенса угла диэлектрических потерь, что, по-видимому, надо связывать с влиянием неоднородности сетки на условия зародышеобразования при кристаллизации силоксановых цепей.

Как указывалось выше, проявлением неоднородности сетки в свойствах вулканизатов является возрастание их предельного разрывного механического напряжения. Вулканизат с наибольшей неоднородной сеткой имеет наибольшее значение σ . Была изучена зависимость наибольшего для данной пары олигомеров значения σ и состава смеси, при котором оно достигается, от отношения молекулярных масс смешиваемых олигомеров (рис. 4, 5). При слишком малых различиях в молекулярных массах ($\bar{M}_n^{\text{коп}} / \bar{M}_n^{\text{дл}} > 0.5$) экстремума на графике $\sigma(k)$ не наблюдается (рис. 4, кривая 1): по существу мы имеем дело с сеткой одного олигомера. Экстремум σ появляется, когда молекулярные массы заметно различаются ($\bar{M}_n^{\text{коп}} / \bar{M}_n^{\text{дл}} < 0.4$) (рис. 4, кривые 2 - 5). Чем больше это различие, тем сильнее максимум сдвигается в сторону большей молярной доли низкомолекулярного олигомера. Сдвиг максимума при уменьшении $\bar{M}_n^{\text{коп}}$ и сохранении $\bar{M}_n^{\text{дл}}$ постоянной (рис. 4, кривые 3, 4), на наш взгляд, вызван необходимостью сохранения эффективного взаимодействия между молекулами разной длины, являющегося условием перераспределения механического напряжения в сетке. Увеличение молярной доли низкомолекулярного олигомера при возрастании $\bar{M}_n^{\text{дл}}$ и постоянстве $\bar{M}_n^{\text{коп}}$ (рис. 4, кривые 2, 4, 5), по-видимому, требуется для сохранения прежней густоты сетки. При этом уменьшается молярная доля длинных цепей. Если их количество в сетке становится недостаточным для перераспределения механического напряжения, значение наибольшего для данной пары олигомеров σ резко уменьшается по абсолютной величине (рис. 4, кривая 5).

Таким образом, зависимость σ от отношения молекулярных масс смешиваемых олигомеров носит экстремальный характер (рис. 5), а наивысшие значения σ удается получить в интервале $\bar{M}_n^{\text{коп}} / \bar{M}_n^{\text{дл}} = 0.1 - 0.4$. В работе [6] также исследо-

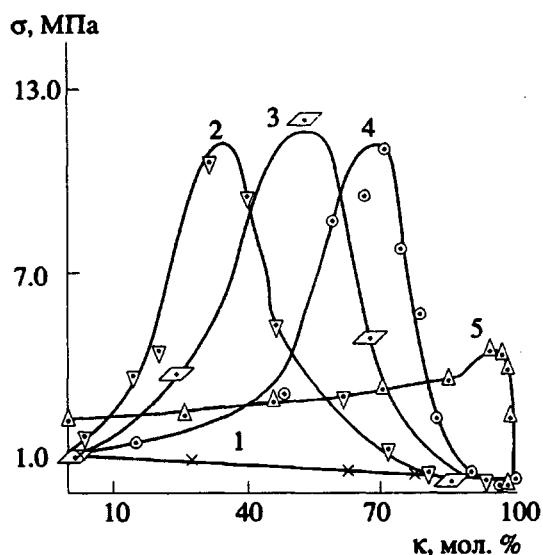


Рис. 4. Зависимость предельного разрывного механического напряжения от содержания низкомолекулярного олигомера в смеси K при отношении $\bar{M}_n^{\text{korp}} : \bar{M}_n^{\text{пл}} = 0.66$ (1); 0.25 (2); 0.16 (3); 0.11 (4) и 0.05 (5).

вали зависимость σ от $\bar{M}_n^{\text{korp}} / \bar{M}_n^{\text{пл}}$, но экстремума не наблюдали. Можно полагать, что для выбранных ими абсолютных значений молекулярных масс экстремум лежит в области составов, реально недостижимой.

Следовательно, наибольшее для данной пары олигомеров значение предельного разрывного механического напряжения σ и доля низкомолекулярного олигомера, при которой оно достигается, зависят как от отношения молекулярных масс смешиемых олигомеров, так и от их абсолютной величины.

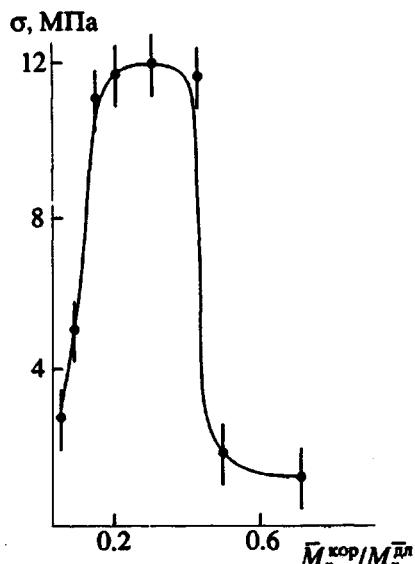


Рис. 5. Зависимость предельного разрывного механического напряжения от отношения среднечисленных молекулярных масс смешиемых олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 125.
3. Mark J.E. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 44. P. 1.
4. Кувшинский Е.В., Сидорович Е.А. // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 4. С. 702.
5. Годовский Ю.К., Дубовик Д.А., Папков В.С., Валецкий П.М., Слонимский Г.Л., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 105.
6. Smith T.L., Haidar B., Hedrik J.L. // Rubb. Chem. Technol. 1990. V. 63. No. 2. P. 256.

Inhomogeneity of Networks of Siloxane Vulcanizates

Yu. A. Yuzhelevskii, L. A. Sarafanova, and A. S. Ramsh

Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract – Inhomogeneous networks of siloxane vulcanizates were obtained by the reaction between mixtures of α,ω -bis(trivinylsiloxy)oligodimethylsiloxanes, the components of the mixtures had substantially different molecular masses, and a siloxane oligomer containing Si–H bonds. Physico-mechanical and deformation properties, as well as crystallizability of these siloxane vulcanizates, were studied. It was found that the inhomogeneity of the network due to the presence of short and long chains leads to higher elastic modulus and tensile strength of the vulcanizate. This is, apparently, due to redistribution of the mechanical load over chains with different lengths. The observed increase in the mechanical and dielectric loss tangent in the region of glass transition of these vulcanizates is, possibly, related to the change in the conditions of nucleation during crystallization of PDMS chains. In contrast to previously published data we found that the dependence of the maximum strength for a pair of oligomers upon the ratio of their molecular masses exhibits an extremum.