

JERZY CHRUSCIEL

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Polimerów, Zakład Chemii Polimerów
ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź 40

Sieciowanie polidimetylosiloksano- α,ω -dioli polimetylowodorosiloksanami oraz niektóre właściwości mechaniczne tak otrzymanych kauczuków silikonowych^{*)}

CROSSLINKING OF POLYDIMETHYLSILOXANE- α,ω -DIOLS WITH POLYMETHYLHYDROSILOXANES AND MECHANICAL PROPERTIES OF RESULTING SILICONE RUBBERS

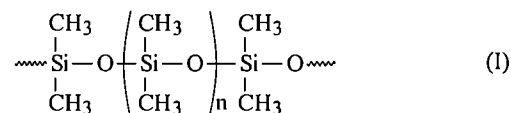
Summary — The chemical structure, selected mechanical properties and applications of silicone rubbers are characterized. When crosslinked with poly(dimethyl-co-methylhydro)siloxanes (PMHS) endowed with a block (Table 2) or with a statistic structure (Table 3), H-siloxanes [$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{35}\text{SiMe}_3$ and D_5^{H}], or with tetraethoxysilane in the presence of dibutyltin dilaurate as catalyst, polydimethylsiloxane- α,ω -diols (PMMS) yielded silicone rubbers endowed with good mechanical properties. Tensile strength (R_t), elongation at break (ϵ_r) and, for certain cured products, Shore A hardness and relative permanent deformation on compression (ϵ_s) were measured (Tables 4—10). When used to crosslink, both block and statistical PMHS improved the elasticity of rubbers especially those based on low $\overline{M}$ (ca. 10^4) PDMS. As the filler (colloidal silica) proportion was increased, the R_t and ϵ_r of the rubbers examined rose and diminished, respectively. Silica's silanol groups are likely to participate in the reactions with the crosslinking agents. When used as crosslinking agent, PMHS enable thin-film (a few mm thick) solid and large-block microporous cured products to be prepared.

Key words: silicone rubbers, polymethylhydrosiloxanes, polydimethylsiloxane- α,ω -diols, crosslinking, silica filler, mechanical properties.

BUDOWA CHEMICZNA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA KAUCZUKÓW SILIKONOWYCH

Silikony (polisiloksany) są w zasadzie jedynymi polimerami nieorganiczno-organicznymi, produkowanymi obecnie w skali przemysłowej. Liczba praktycznych zastosowań produktów silikonowych przekracza 150 tysięcy. Już modyfikacja za pomocą małych ilości silikonów, dzięki specyficznym ich cechom, zapewnia poprawę właściwości użytkowych ogromnej liczby produktów handlowych [1]. Około połowy światowej produkcji silikonów stanowią kauczuki (elastomery) silikonowe (KS) [1—15]. Przed wulkanizacją kauczuki silikonowe mają budowę liniową i zawierają do kilkunastu tysięcy atomów krzemu w łańcuchu siloksanowym [2—14]. Ciężar cząsteczkowy KS ulegających sieciowaniu bez potrzeby ich ogrzewania (RTV — *Room Tem-*

perature Vulcanizing) to najczęściej 10^4 — 10^5 , natomiast ciężar cząsteczkowy KS wulkanizujących w podwyższonej temperaturze (HTV — *High Temperature Vulcanizing*) jest znacznie większy i wynosi zazwyczaj $(3—8) \cdot 10^5$, a niekiedy nawet $(1—2) \cdot 10^6$. Podstawowe rodzaje kauczuków silikonowych są oparte na polisiloksanach z grupami metylowymi przy atomach krzemu:



Kauczuki sieciujące "na gorąco" mają wbudowane na końcach łańcuchów niereaktywne grupy trimetylosiloksanowe lub reaktywne grupy winylowe, bądź też zawierają bardzo niewielką ilość bocznych grup winylowych (na ogół 0,05—0,5% mol.). Kauczuki ulegające wulkanizacji "na zimno" są to mieszaniny ciekłych polidimetylosiloksano- α,ω -dioli $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ (lub polisiloksanów zawierających inne reaktywne grupy końcowe) i związków krzemooorganicznych zdolnych do

^{*)} W całym tekście artykułu nie rozróżnia się, dla uproszczenia, pojęcia kauczuku od pojęcia gumy, zaznaczając w każdym odpowiednim przypadku obecność napelnacza w kauczuku.

kondensacji z grupami silanolowymi $\equiv\text{Si-OH}$ po dodaniu katalizatora. Mieszaniny jednoskładnikowe zawierają od razu wszystkie składniki, czyli polimer, napelniazcz, pigment oraz czynnik sieciujący. W mieszaninach dwuskładnikowych jedna część zawiera polimer, napelniazcz i pigment, a druga czynnik sieciujący i katalizator. Obie te części miesza się tuż przed użyciem. W zależności od dalszego zastosowania, można otrzymywać mieszaniny od konsystencji płynnej aż do twardych kitów.

Sieciovanie (wulkanizacja) polisiloksanów polega na wytworzeniu bardzo niewielkiej liczby mostków poprzecznych pomiędzy łańcuchami, osiąganym za pomocą czynników sieciujących lub energii (np. promieniowania radioaktywnego). Nadaje to KS właściwości materiałów elastycznych, charakteryzujących się odwracalnymi odkształceniami pod wpływem sił zewnętrznych.

W kompozycjach dwuskładnikowych jako czynnik sieciujący stosuje się najczęściej tetraetoksylan, a w mieszaninach jednoskładnikowych metylotriacetoksylan. Produkty uboczne wulkanizacji stanowią wtedy: alkohol etylowy w pierwszym przypadku, kwas octowy w drugim. Jako katalizatory reakcji wulkanizacji mieszanin dwuskładnikowych stosuje się aminy albo sole kwasów karboksylowych niektórych metali (Sn, Zn, Cd, Pb), np. nafteniany, okteniany, lauryniany. Często stosowane katalizatory to dilaurynian dibutylocyny i oktenian cyny w ilości 0,05–2% mas. w stosunku do kauczuku.

W mieszaninach trójskładnikowych typu RTV jako czynnik sieciujący stosuje się polimetylowodorosiloksany o budowie łańcuchowej. W trakcie wulkanizacji wydziela się gazowy wodór, który w przypadku grubszych warstw powoduje powstawanie struktury mikroporowatej. Reakcja wulkanizacji za pomocą polimetylowodorosiloksanów również wymaga stosowania katalizatorów (najczęściej cynowych lub platynowych). Czas sieciowania dwu- i trójskładnikowych kauczków silikonowych sieciujących "na zimno" (RTV), w zależności od użytej ilości katalizatora, może wynosić od kilku do kilkudziesięciu godzin.

O właściwościach makroskopowych kauczków silikonowych decydują głównie następujące czynniki: duża energia wiązań Si-O, jonowy (polarny) charakter łańcucha głównego, moment dipolowy (wykazujący wpływ na stabilność grup organicznych związanych z krzemem), ruchliwość i swobodny obrót łańcucha dzięki dużemu kątowni wartościowości przy atomie tlenu ugrupowania siloksanowego $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ oraz przestrzenne ułożenie grup organicznych w łańcuchy w postaci spirali. Tym tłumaczy się małe wartości sił międzycząsteczkowych drugorzędowej struktury nadcząsteczkowej w porównaniu z innymi kauczkami oraz znacznie mniejszą niż w przypadku innych polimerów wartość gęstości energii kohezji [5]. Dzięki spiralnej budowie łańcucha i swobodnemu obrotowi grup metyloowych, które ze względu na zdolność do rotacji jeszcze

bardziej zwiększają zasięg łańcuchów, polisiloksany mają dużą objętość molową. Wywiera to wpływ na ich ściśliwość, przepuszczalność par i gazów, a przede wszystkim na właściwości kauczukopodobne, ujawniające się szczególnie wyraźnie po utworzeniu trójwymiarowej siatki kauczukowej. Przepuszczalność tlenu przez kauczuki silikonowe jest 10-krotnie większa niż przez kauczuk naturalny i polietylen o małej gęstości (PE-LD) i ok. 100 razy większa niż przez kauczuk butylowy i nylon.

Z powodu małych sił międzycząsteczkowych, kauczuki silikonowe mają niezbyt dobre właściwości mechaniczne w porównaniu z innymi kauczkami i polimerami [16–18]. W KS nie zawierających żadnych dodatków oddziaływania pomiędzy organicznymi podstawnikami związanymi z atomami krzemu są bardzo słabe i dlatego ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi zaledwie 2–5 kG/cm² [4, 5]. Dopiero zmieszanie kauczuku z silnie rozdrobnionym, aktywnym napelniazczem zapewnia tym materiałom odpowiednie właściwości mechaniczne. Współczynnik wzmocnienia przez taki napelniazcz kauczków organicznych wynosi ok. 10, podczas gdy kauczków silikonowych aż 40–50 [2, 11].

Duże znaczenie ma ilość i rodzaj napelniacza oraz stopień jego rozdrobnienia. Napelniazcz powinien dyspergować się w kauczuku, nie wpływając chemicznie np. na rozkład polimeru. Wymiary ziaren napelniacza także wpływają na wytrzymałość kauczuku. Najlepsze właściwości wzmacniające mają napelniacze o powierzchni właściwej wynoszącej co najmniej 150–200 m²/g i średnicy ziaren 10–20 μm [2], a nawet znacznie mniejszej (0,01–1 μm) [11], natomiast nawet bardzo niewielki udział gruboziarnistego napelniacza (ok. 1%) znacznie pogarsza właściwości mechaniczne kauczuku.

Jako napelniacze stosuje się m.in. krzemionkę, biel tytanową, kredę, kaolin i czerwień żelazową. Rodzaj napelniacza w znacznym stopniu warunkuje również odporność kauczków silikonowych na działanie czynników atmosferycznych: gatunki wypełnione dwutlenkiem tytanu są bardziej odporne, niż wypełnione krzemionką koloidalną [2–9, 11].

Połączenie w jednej cząsteczce polimeru silikonowego elementów organicznych i nieorganicznych nadaje tym kauczukom szereg cennych cech, takich jak odporność na wysoką i niską temperaturę, dobre właściwości dielektryczne (słaba zależność tych właściwości od zmian temperatury, częstotliwości prądu i wilgotności otoczenia), odporność na działanie czynników atmosferycznych, dobre właściwości hydrofobowe i przeciwprzyczepne.

Kauczuki silikonowe charakteryzują się doskonałą odpornością na ogrzewanie. Krótkotrwałe przegrzanie do temp. 300°C, długotrwała praca w temp. 225°C i działanie powietrza nie wywierają większego wpływu na ich właściwości mechaniczne i elektryczne. W temperaturze -30°C zachowują one 70% pierwotnej elastyczności, zeszkleniu ulegają dopiero w temperaturze

znacznie niższej od -50°C (do -123°C), spalają się z wydzieleniem krzemionki. Pod względem właściwości dielektrycznych KS dorównują w temperaturze pokojowej dobrym materiałom elektroizolacyjnym, natomiast w wysokiej temperaturze właściwości te są znacznie lepsze niż większości tworzyw.

Przewodność cieplna kauczuku silikonowego w temperaturze pokojowej jest ok. dwukrotnie, a w temp. 200°C osiem razy większa niż kauczków organicznych, w zależności od rodzaju i stopnia usieciowania. Dobra przewodność cieplna KS jest szczególnie cenna w izolacji elektrycznej, gdyż ułatwia odprowadzenie ciepła z kabli i uzwojeń izolowanych gumą silikonową.

Kauczuki silikonowe mają bardzo dobre właściwości przeciwprzyczepne i hydrofobowe. Nie wykazują do nich przyczepności nawet najbardziej klejące się substancje, takie jak żywice epoksydowe, mieszkanki gumowe, stopiony polietylen itp. KS są, praktycznie biorąc, niezwilżalne wodą, dzięki czemu można je stosować do powlekania tkanin technicznych i papieru (m.in. do wyrobu etykiet samoprzylepnych), uszczelniania elementów budowlanych.

Odporność chemiczna KS jest dość dobra, zwłaszcza odporność na rozcieńczone kwasy mineralne i alkalia, roztwory soli, perhydrol, SO_2 itp. Wykazują one też znaczną odporność na działanie ozonu, natomiast nie są odporne na fluorowodór, stężony kwas siarkowy i suchy chlorowodór. Główną wadą kauczków polidimetylosiloksanowych jest jednak ich znaczna skłonność do pęcznienia w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza aromatycznych, benzynie, chlorowcopochodnych, eterach, a także w estrach i olejach. Pęcznienie nie powoduje uszkodzenia ich struktury; można je ograniczyć w wyniku wprowadzenia do cząsteczek polisiloksanów grup bocznych związanych z atomem krzemu: γ -trifluoropropylowej $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ i β -cyanoetylowej $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Kauczuki fluorosilikonowe są odporne na wysoką temperaturę (450 – 500°C) i niepalne. Stanowią one znakomite tworzywo do wyrobu masek przeciwgazowych — okazały się lepsze do tego celu od elastomerów polifosfazenowych, i to nie tylko ze względu na niższą cenę.

Kauczuki borosilikonowe, zawierające co kilkadziesiąt atomów krzemu 1 atom boru, charakteryzują się niezwykle właściwościami reologicznymi. Kulka z takiego kauczuku (tzw. "skaczący kit") jest bardzo sprężysta w warunkach jej rzucania (odbija się na wysokość do 90% wysokości, z której ją rzucano), a pozostawiona w spokoju przybiera powoli kształt zawierającego ją naczynia ("rozpływa się"). Kulki takie znajdują zastosowanie do wypełniania wnętrza piłek golfowych i w szpitalach do treningu uszkodzonych mięśni.

KS wulkanizujące bez ogrzewania stosuje się do następujących celów:

— Zalewanie i hermetyzacja urządzeń elektrycznych (np. różnych układów tranzystorowych, małych silniczków), co zabezpiecza je przed wpływami czynników

zewnętrznych (wilgoci, działania czynników klimatycznych i niektórych czynników chemicznych), oraz zabezpieczanie aparatury przed przeciążeniami grawitacyjnymi, wstrząsami i wibracjami.

— Wyrób elastycznych form do przetwórstwa gipsu, wosku, tworzyw chemoutwardzalnych (np. żywic epoksydowych i poliuretanów) oraz odlewanie przedmiotów z niskotopliwych metali (np. ołowiu). Zaletą form z KS jest ich duża elastyczność, minimalny skurcz podczas wulkanizacji, dokładne odwzorowanie konturów, brak przyczepności do formowanych tworzyw i duża odporność cieplna; te cechy wykorzystuje się w trakcie rekonstrukcji elementów architektonicznych zabytków, sporządzania replik numizmatów itd.

— Impregnacja i powlekane różnych tkanin, papieru, przewodów i kabli (np. dla motoryzacji); impregnowane i powlekane papiery są bardzo elastyczne, odporne na wilgoć, mają dobre właściwości dielektryczne.

Kauczuki silikonowe RTV są także powszechnie używane jako elementy aparatury elektronicznej. Można je również stosować jako ciekłe materiały o dużej lepkości w nowoczesnych buforach (zderzakach) kolejowych [19] oraz w amortyzatorach zwiększających wytrzymałość i czas użytkowania lin w górnictwie, jak też jako różnego rodzaju uszczelnienia (ang. *sealants*), odporne na wilgoć i działanie wielu chemikaliów w temperaturze od -50°C do $+225^{\circ}\text{C}$.

Proszkowe elastomery silikonowe znalazły zastosowanie jako dodatki do żywic termo- i chemoutwardzalnych (np. epoksydowych), poprawiające ich uduchność, ograniczające zawartość wody i ułatwiające oddzielenie formowanych wyrobów od formy [1]. Bardzo liczne są zastosowania tych kauczków w medycynie. Wężę z gumy silikonowej, modyfikowane od wewnątrz heparyną, służą do przetaczania krwi, nie powodując jej krzepnięcia. Z tego rodzaju elastomerów wykonano wiele implantów oraz pierwsze sztuczne serce. Obecnie do tego celu stosuje się elastomery siloksanowo-uretanowe.

Większość danych literaturowych dotyczy gum silikonowych zawierających napelniacze oraz inne substancje pomocnicze i pochodzi z literatury patentowej lub materiałów informacyjnych producentów. Utrudnia to porównanie właściwości mechanicznych kauczków i gum silikonowych. Ponadto właściwości te w bardzo dużym stopniu zależą od warunków formowania próbek użytych do badań. Bardzo korzystny wpływ na właściwości kauczków wywiera wysokie ciśnienie stosowane podczas przetwórstwa (formowania), np. w przypadku otrzymywania metodą wtryskiwania wioselek do badań wytrzymałości na rozciąganie z addycyjnych elastomerów silikonowych [10]. Jednak w odniesieniu do elastomerów sieciowanych w temperaturze otoczenia, stosowanych na uszczelnienia i do wyrobu elastycznych form (do odlewania wyrobów z chemoutwardzalnych żywic lub gipsu), wskazane jest przygotowanie próbek do badań w sposób maksymalnie zbliżony do procedury wytwarzania form.

Literatura dotycząca kauczków silikonowych zawiera bardzo mało informacji o właściwościach fizycznych czystych kauczków, bez substancji modyfikujących, takich jak napelniacze i plastyfikatory. Dotyczy to zwłaszcza odmian KS typu RTV opartych na polidimetylosiloksano- α,ω -diolach (PDMS) i na polimetylowodorosiloksanach (PHMS) jako czynnikach sieciujących.

Prezentowana praca stanowi wstęp do systematycznych badań KS na poziomie cząsteczkowym, a jej głównym celem jest sprawdzenie wpływu budowy chemicznej czynników sieciujących, stanowiących PMHS o strukturze blokowej lub statystycznej, na niektóre właściwości mechaniczne KS otrzymanych w wyniku usieciowania wspomnianych polidimetylosiloksanodiolu, a w dalszej perspektywie — porównanie niektórych ich właściwości mechanicznych z odpowiednimi właściwościami KS usieciowanych innymi, konwencjonalnymi czynnikami sieciującymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substraty

Jako wyjściowe polidimetylosiloksano- α,ω -diolę zastosowano produkty Zakładu Doświadczalnego Silikonów IChP w Nowej Sarzynie o nazwie handlowej Polastosil: M-1000, M-2000 i M-10 000. Oznaczone wartości lepkości tych dioli i wyniki ich analizy metodą GPC zawiera tabela 1 (liczby w nazwie oznaczają przy-

T a b e l a 1. Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej i ciężarów cząsteczkowych^{a)} polidimetylosiloksanodiolu HO[Me₂SiO]_nH (Polastosili)

T a b l e 1. Viscosities and molecular weights of polydimethylsiloxanediols HO[Me₂SiO]_nH (Polastosils)

Produkt	$\eta^{25}, \text{cP}^{**})$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{n}_g = \overline{DP}^{***})$
M-1000-(97)	1090	11 990	29 850	2,65	161,4
M-2000-(95)	1722	9940	32 100	3,23	133,8
M-2000-(97)	2032	12 700	36 560	2,88	171,0
M-10 000-(96)	9911	16 060	61 730	3,84	216,4
M-10 000-(97)	9863	18 230	63 690	3,49	245,6

^{a)} Ciężary cząsteczkowe oznaczano metodą chromatografii żelowej GPC.

^{**)} Lepkość mierzono w temp. 25°C za pomocą reowiskozymetru Brookfielda HBDV II+ z dokładnością 1%; ze względu na newtonowski charakter zbadanych cieczy nie podano wartości prędkości obrotowych podczas pomiarów.

^{***)} $\overline{n}_g = \overline{DP} = (\overline{M}_w - 18)/74,1555$; $\overline{DP}$ — średni stopień polimerizacji.

bliżone wartości lepkości dynamicznej w cP oraz rok produkcji). Pozostałe polidimetylosiloksanodiole użyte w syntezie kauczków z tabel 8 i 9 otrzymano w wyniku anionowej polimerizacji oktametylocyklotetrasiloksanu (D₄, D = Me₂SiO) lub hydrolizatu dimetylodichlorosilanu wobec KOH i DMF w temp. 95°C; po zobojętnieniu katalizatora polimery wygrzewano w ciągu 4 h w temp. 150°C pod ciśnieniem 6,66 Pa = 0,05 mm Hg.

Czynniki sieciujące

— Polimetylowodorosiloksany o strukturze blokowej (A): Me₃SiO[(Me₂SiO)_mMeHSiO]_n(Me₂SiO)_mSiMe₃ (gdzie: m = 2; 6; 10; 14 oraz n = 5; 10; 15) otrzymano metodą

T a b e l a 2. Wyniki pomiarów ciężarów cząsteczkowych (metodą GPC), analizy elementarnej i wydajności syntez blokowych poli(dimetylo-*b*-metylowodoro)siloksanów Me₃SiO[(Me₂SiO)_mMeHSiO]_n(Me₂SiO)_mSiMe₃^{a)}, stosowanych do sieciowania badanych kauczków

T a b l e 2. GPC molecular weights, elemental analysis data and synthesis yields for block poly(dimethyl-*b*-methylhydro)siloxanes Me₃SiO[(Me₂SiO)_mMeHSiO]_n(Me₂SiO)_mSiMe₃^{a)} used to crosslink the rubbers

Lp.	Symbol kopolimeru	m	$\overline{n}^b)$	$\overline{M}_n^c)$	$\overline{M}_w^c)$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	% C		% H		Wyd. % mol
							obl.	ozn.	obl.	ozn.	
1.	2-5-M ^{d)}	2	5	1160	5630	4,8	31,07	29,68; 29,80	8,19	8,00; 8,21	91
2.	2-10-M ^{d)}	2	10	1270	4910	3,9	30,09	28,34; 28,51	8,00	7,50; 7,79	94
3.	2-15-M ^{d)}	2	15	1430	5920	4,1	29,70	28,61; 28,31	7,92	7,68; 7,78	93
4.	6-5-M	6	5	1690	16 450	9,7	31,82	30,31; 31,18	8,17	7,85; 7,88	95
5.	6-10-M	6	10	1640	24 380	14,9	31,42	31,14; 31,17	8,09	7,99; 8,14	97
6.	6-15-M	6	15	1620	24 350	15,0	31,26	30,75; 30,53	8,06	7,83; 7,91	96
7.	10-5-M	10	5	3180	28 260	8,9	32,03	31,56; 31,86	9,17	8,33; 8,52	96
8.	10-10-M	10	10	3750	29 170	7,8	31,78	30,46; 30,76	8,11	8,19; 8,12	97
9.	10-15-M	10	15	2740	56 440	20,6	31,68	31,43; 31,70	8,09	8,00; 8,08	98
10.	14-5-M	14	5	4790	25 640	5,4	32,13	31,35; 31,47	8,16	8,12; 8,24	98
11.	14-10-M	14	10	6610	74 020	11,2	31,94	31,46; 31,12	8,12	8,19; 8,11	95
12.	14-15-M	14	15	5150	103 800	20,2	31,87	31,22; 31,40	8,11	7,96; 8,14	88

^{a)} Wzór odpowiada składowi mieszaniny monomerów.

^{b)} $\overline{n}$ — Założona średnia funkcjonalność kopolimeru, tzn. średnia liczba grup Si-H w makrocząsteczce.

^{c)} Oznaczania ciężarów cząsteczkowych metodą GPC.

^{d)} Kopolimer wygrzewano w łaźni olejowej o temp. 80°C pod ciśnieniem 66,6 Pa = 0,5 mm Hg; z pozostałych kopolimerów usuwano produkty lotne w temp. 80°C/6,66 Pa = 0,05 mm Hg.

T a b e l a 3. Charakterystyka polimetylowodorosiloksanów o wzorze ogólnym $M(D_xD^H)_nD_yM$ [$x + y = m(n + 1)$] o strukturze statystycznej (B), stosowanych do sieciowania badanych kauczków

T a b l e 3. The characteristics of polymethylhydrosiloxanes $M(D_xD^H)_nD_yM$ [$x + y = m(n + 1)$] endowed with statistical structure (B), used to crosslink the rubbers

Oznaczenie kopolimeru	m	n	Zawartość grup Si-H, mol/100 g		Skład kopolimeru ^{*)}	$\bar{M}_n$ (teoret.) ^{**) , g/mol}
			obl.	ozn. ^{***)}		
I	2	5	0,3695	0,4658	MD ₁₂ D ₅ ^H M	1353
II	2	10	0,4175	0,5293	MD ₂₂ D ₁₀ ^H M	2395
III	2	15	0,4364	0,5524	MD ₃₂ D ₁₅ ^H M	3437
IV	6	5	0,1596	0,2323	MD ₃₆ D ₅ ^H M	3132
V	6	10	0,1766	0,2618	MD ₆₆ D ₁₀ ^H M	5657
VI	6	15	0,1833	0,2674	MD ₉₆ D ₁₅ ^H M	8182
VII	10	15	0,1018	0,1499	MD ₆₀ D ₅ ^H M	4912
VIII	10	10	0,1121	0,1720	MD ₁₁₀ D ₁₀ ^H M	8920
IX	10	15	0,1160	0,1711	MD ₁₆₀ D ₁₅ ^H M	12 929
X	14	5	0,0747	0,1174	MD ₈₄ D ₅ ^H M	6692
XI	14	10	0,0821	0,1574	MD ₁₅₄ D ₁₀ ^H M	12 183
XII	14	15	0,0849	0,1650	MD ₂₂₄ D ₁₅ ^H M	17 674

^{*)} D^H = MeHSiO; D = Me₂SiO; M = Me₃SiO_{0,5}; wzór kopolisiloksanu odpowiadający składowi mieszaniny monomerów.

^{**)} Wartość $\bar{M}_n$ obliczona wg składu mieszaniny monomerów.

^{***)} Wartości średnie z 2 oznaczeń wykonanych zmodyfikowaną metodą wagową G. Fritza [21].

heteropolikondensacji małowartościowych dimetylosiloksanodioli z metyldichlorosilanem i następnego blokowania końców łańcucha trimetylochlorosilanem. Ich charakterystyki zawiera tabela 2 [20, 21].

— Polimetylowodorosiloksany o strukturze statystycznej (B): Me₃SiO[(Me₂SiO)_xMeHSiO]_n(Me₂SiO)_ySiMe₃ (gdzie: $x + y = m(n + 1)$; $m = 2; 6; 10; 14$ oraz $n = 5; 10; 15$) otrzymano w wyniku hydrolitycznej polikondensacji mieszanin chlorosilanów w eterze dietylowym. Ich charakterystykę zawiera tabela 3 [20, 22]. Inne statystyczne polimetylowodorosiloksany (por. tabele 8 i 9) otrzymano w wyniku równoważenia D₄^H lub D₅^H (D^H = MeHSiO), D₄ i M₂ ze stężonym kwasem solnym; niżej wrzące siloksany (do temperatury wrzenia 75°C/2,67 kPa = 20 mm Hg) usuwano na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem [20].

— Polimetylowodorosiloksan Me₃SiO(MeHSiO)₃₅SiMe₃ (H-35) stanowił produkt firmy "Alfa Products". Analizowano go metodą GPC ($\bar{M}_n = 6790$, $\bar{M}_w = 24\,400$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 3,59$) i NMR (¹H- i ²⁹Si-); na tej podstawie przypisano mu strukturę nieznacznie rozgałęzioną (M₂D₃₄^HT)₃, gdzie T = MeSiO_{1,5}.

— 1,3,5,7,9-Pentametylocyklopentasiloksan (D₅^H) syntetyzowano metodami hydrolitycznej polikondensacji MeHSiCl₂ (MDS) i pirolizy próżniowej hydrolizatu MDS. Produkt rektyfikowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez kolumnę Vigreux; temperatura wrzenia 83°C/5,33 kPa = 40 mm Hg (lit.: 168,6–168,9°C, 60°C/1,87 kPa = 14 mm Hg [22]), n_D^{20} 1,3935 (lit. 1,3930 [23]).

— Tetraetoksylan (ZDS Nowa Sarzyna); czystość (100%) sprawdzono metodą ²⁹Si-NMR.

Katalizator

Jako katalizator posłużył dilaurylian dibutylocyny ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$, DBTL (firmy "Aldrich").

Napełniacz

Zastosowano Zeosil 45 (firmy "Rhône-Poulenc") stanowiący strącony syntetyczny kwas krzemowy o powierzchni właściwej ok. 150 m²/g (oznaczonej metodą BET).

Metody oceny polisiloksanów

— Zawartość grup Si-H w PMHS oznaczano wg zmodyfikowanej metody G. Fritza [24].

— Lepkość dynamiczną polisiloksanów zmierzono stosując próbki objętości 0,5 cm³, w temp. 25°C, za pomocą reowiskozymetru HBDV II+, typu stożek-płytką, firmy "Brookfield" (USA).

— Pomiary ciężarów cząsteczkowych polisiloksanów przeprowadzono w aparacie Waters 410 GPC, w roztworze toluenu. Kalibrację wykonano wobec wzorców polistyrenowych Ultrastyrogel 10², 10³ i 10⁴. Wiskozymetrycznie średnie ciężary cząsteczkowe polidimetylosiloksano- α,ω -dioli wymienionych w tabelach 8 i 9 oznaczano w wiskozymetrze rozcieńczeniowym Ubbelohde'a w toluenie. M_v obliczano ze wzoru Barry'ego [25]: $[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,66}$, gdzie $[\eta]$ — graniczna liczba lepkościowa.

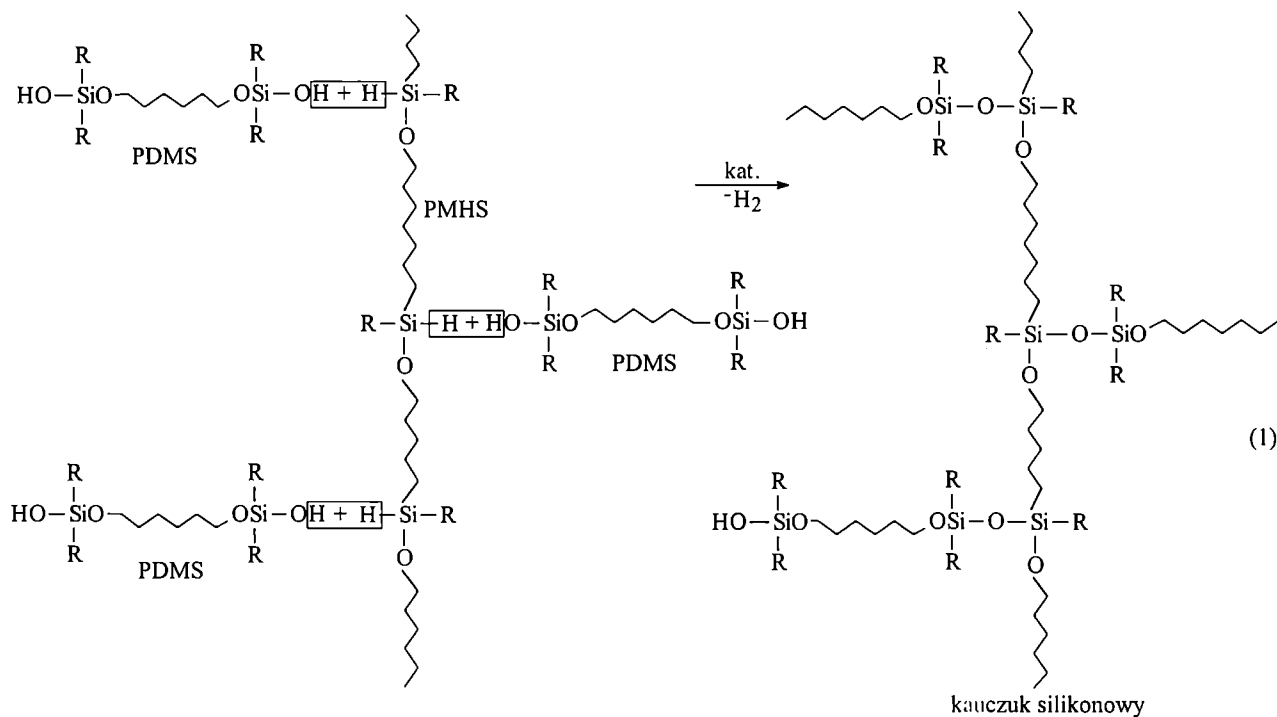
Otrzymywanie próbek kauczków silikonowych do badań wytrzymałościowych

Do odważonej ilości czystych lub zawierających krzemionkę polidimetylosiloksanodioli dodawano strzykawką określoną ilość polimetylowodorosiloksanu, całość starannie mieszano i odpowietrzano w ciągu 0,5 h w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 9,33 kPa = 70 mm Hg. Następnie wprowadzano katalizator, ponownie bardzo dokładnie mieszano i wylewano do form o płaskim dnie, wykonanych z blachy ocynkowanej lub z

polistyrenu. Mieszanki kauczuku M-10 000/15 z czynnikami sieciującymi i katalizatorami po wylaniu do form dodatkowo odpowietrzano przez 15 min, po czym pozostawiano je do usieciowania. Za czas żelowania przyjmowano czas do chwili, gdy kauczuki silikonowe nie wykazywały już przyczepności do łopatki metalowej.

Badania właściwości mechanicznych

— Pomiary wytrzymałości na rozciąganie (R_t) i wydłużenia względnego przy zerwaniu (ϵ_r) kauczków silikonowych prowadzono zgodnie z normą PN-82/C-04205, za pomocą aparatu do badań wytrzymałościowych firmy "Zwick". Pomiary wykonywano po upływie 4 dób od usieciowania każdej z próbek. Za pomocą wykrojnika wycinano wiosełka o znormalizowanych wymiarach i mierzono grubościomierzem ich grubość (ok. 2 mm $\pm$ 20%) z dokładnością do 0,01 mm.



Następnie wiosełka poddawano rozciąganiu ze stałą prędkością aż do zerwania. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z badania 5 wiosełek w odniesieniu do każdej próbki kauczuku silikonowego. Część pomiarów wykonywano w aparacie FU 1000e produkcji NRD. Nie stwierdzono wpływu grubości próbek na zmierzone wartości R_t i ϵ_r .

— Oznaczanie twardości kauczków (H) według metody Shore'a A wykonywano zgodnie z normą PN-80/C-04238. Próbkę sieciowano w formach w kształcie walców średnicy 20 $\pm$ 0,5 mm i wysokości ok. 12 mm. Grubość próbek mierzono za pomocą śruby mikrometrycznej. Za wynik oznaczania przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

— Pomiar trwałego odkształcenia przy ściskaniu (ϵ_s) wykonywano zgodnie z normą PN-80/C-4290.

WYNIKI BADAŃ

Jako polimery podstawowe do syntezy trójskładnikowych kauczków silikonowych typu RTV zastosowaliśmy polidimetylosiloksano- α,ω -diol $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$, zawierające ok. 150–250 atomów krzemu w cząsteczce, głównie Polastosile M-2000 i M-10 000, a niekiedy również M-1000, o charakterystyce przedstawionej w tabeli 1. Wymienione polisiloksanodiole sieciowaliśmy opisanymi już polimetylowodorosiloksanami (PMHS) o budowie blokowej (A) lub statystycznej (B) o analogicznej funkcyjności (liczbie grup Si-H w makrocząsteczce) jak (A).

Mieszanki polidimetylosiloksanodiolu (PDMS) i PMHS sieciowaliśmy pod wpływem 1 lub 2% obj. katalizatora cynoorganicznego — dilaurynianu dibutylocyny (DBTL). Reakcja sieciowania przebiega w wyniku kondensacji grup silanolowych z grupami Si-H czynnika sieciującego według schematu (1):

W celu uzyskania dobrej jakości warstw kauczków do badań wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu, mieszaniny PDMS i PMHS, przed dodaniem katalizatora, odpowietrzano w suszarce próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Usunięcie rozpuszczonego w polisiloksanach powietrza zapewniło otrzymanie niespęcherzonych wulkanizatów.

W analogiczny sposób sieciowaliśmy wymienionymi PMHS mieszaniny PDMS zawierające różne ilości (w stosunku do masy PDMS) koloidalnej krzemionki strącanej Zeosil 45.

Dla porównania przygotowaliśmy też próbki kauczków silikonowych, które usieciowaliśmy za pomocą PMHS o strukturze statystycznej B, różniącej się nieco od struktury PMHS (A) funkcyjnością i wymiarami ma-

T a b e l a 4. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania polidimetylosiloksano- α,ω -dioli (Polastosile, por. tabela 1) polimetylowodorosiloksanami: $M(D_m D^H)_n D_m M$ (A) o strukturze blokowej, $MD_{35}^H M$ (H-35), 1,3,5,7,9-pentametylocyklopentasiloksanem (D_5^H) albo tetraetoksylanem $Si(OEt)_4$ wobec 1% obj. lub 2% obj. DBTL jako katalizatora w temperaturze pokojowej; $[Si-OH]/[Si-X] = 1:1$ [mol/mol] ($X = H$ lub OEt) (rodzaj kauczuku zawiera symbol Polastosilu wg tabeli 1)

T a b l e 4. Tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of polydimethylsiloxane- α,ω -diols (Polastosils, cf. Table 1) with block polymethylhydrosiloxanes $M(D_m D^H)_n D_m M$ (A), $MD_{35}^H M$ (H-35), 1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxane (D_5^H) or tetraethoxysilane $Si(OEt)_4$ in the presence of 1 or 2 vol. % of DBTL as catalyst at room temperature; $[Si-OH]/[Si-X] = 1:1$ (by moles) ($X = H$ or OEt) (rubber type includes Polastosil symbol as per Table 1)

Czynnik sieciujący	Właściwości mechaniczne	Rodzaj kauczuku					
		M-1000	M-1000/15 ^{*)}	M-2000	M-2000/15 ^{*)}	M-10 000	M-10 000/15 ^{*)}
(A) (wg tabeli 2) $m = 2; 6; 10; 14;$ $n = 5; 10; 15$	R_r , MPa	0,42—0,54 (0,49) ^{**) (0,24—0,32)^{***)}}	0,87—1,03 (1,00—1,06)	0,35—0,52 (0,28—0,49) (0,22—0,32) ^{***)}	0,82—1,10 (0,78—1,06)	0,33—0,48 (0,25—0,47)	0,82—1,03 (0,89—0,99)
	ϵ_r , %	80—105 (95) (135—160) ^{***)}	45—60 (45—50)	90—130 (80—102) (98—113) ^{***)}	55—90 (35—80)	85—148 (86—149)	55—105 (60—85)
H-35	R_r , MPa ϵ_r , %	0,45—0,55 90—105	0,82 55	0,50—0,57 100—125	1,06—1,27 85—90	0,48 132	1,24—1,33 134—141
D_5^H	R_r , MPa ϵ_r , %	— —	— —	(0,28) (95)	— —	(0,33) (130)	— —
$Si(OEt)_4$	R_r , MPa ϵ_r , %	— —	— —	0,4 65	— —	0,3—0,4 80—100	— —

^{*)} Kauczuki zawierały po 15% mas. krzemionki Zeosil 45.

^{**) Wartości w nawiasach dotyczą próbek usieciowanych pod wpływem 2% obj. DBTL w stosunku do masy polidimetylosiloksanodiolu.}

^{***)} $[Si-OH]/[Si-H] = 1:0,5$ [mol/mol].

T a b e l a 5. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania polidimetylosiloksano- α,ω -dioli (Polastosile, por. tabela 1) polimetylowodorosiloksanami: I—XII o strukturze statystycznej (B), $MD_{35}^H M$ (H-35) lub tetraetoksylanem $Si(OEt)_4$ wobec DBTL jako katalizatora, w temperaturze pokojowej (rodzaj kauczuku zawiera symbol Polastosilu wg tabeli 1)

T a b l e 5. Tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of polydimethylsiloxane- α,ω -diols (Polastosils, cf. Table 1) with statistic polymethylhydrosiloxanes I—XII (B), $MD_{35}^H M$ (H-35), or tetraethoxysilane $Si(OEt)_4$ in the presence of DBTL as catalyst at room temperature (rubber type includes Polastosil symbol as per Table 1)

	[DBTL] ⇒	1% obj. *)					2% obj. *)			
	[Si-OH]/[Si-H]**) [mol/mol] ⇒	1:0,945		1:1,27			1:0,846		1:0,423	
Czynnik sie- ciujący ⇓	Kauczuk ⇒	M-10 000	M-10 000/ /15 ^{a)}	M-2000	M/10 ^{b)}	M/20 ^{c)}	M/30 ^{d)}			
I—XII (wg tabeli 3)	R _r , MPa ⇒	0,3—0,5	1,0—1,4	0,3—0,6	0,4—0,5	0,7—1,2	1,7—2,8	1,8—2,6	1,9—2,6	2,2—2,7
	ε _r , % ⇒	75—120	100—140	75—105	45—70	55—90	75—100	40—60	40—60	40—60
H-35	R _r , MPa ⇒	0,48		0,4	0,7	1,6	2,8			
	ε _r , % ⇒	135		85	75	90	70			
Si(OEt) ₄ ^{e)}	R _r , MPa ⇒	0,4 ^{f)} 0,3 ^{g)}		0,4 ^{f)} 0,9 ^{g)}	0,6 ^{f)}	1,4 ^{f)}	2,6 ^{f)}			
	ε _r , % ⇒	100 ^{f)} 80 ^{h)}		65 ^{f)}	55 ^{f)}	60 ^{f)} 135 ^{h)}	69 ^{f)}			

^{*)} W stosunku do masy kauczuku (wraz z napętniaczem).

^{**) W przypadku użycia $Si(OEt)_4$: $[Si-OH]/[Si-OEt]$.}

^{a)} Kauczuk zawierał 15% mas. krzemionki Zeosil 45.

^{b)} Kauczuk M/10 zawierał 10% mas. SiO_2 (Zeosil 45), 22,8% mas. Polastosilu M-1000 i 67,2% mas. Polastosilu M-2000.

^{c)} Kauczuk M/20 zawierał 20% mas. SiO_2 (Zeosil 45), 45,6% mas. Polastosilu M-1000 i 34,4% mas. Polastosilu M-2000.

^{d)} Kauczuk M/30 zawierał 30,5% mas. SiO_2 (Zeosil 45) i 69,5% mas. Polastosilu M-1000.

^{e)} Tetraetoksylan dodawano w postaci roztworu z katalizatorem DBTL o składzie 3:1 (obj./obj.).

^{f)} Użyto 4% obj. roztworu $Si(OEt)_4$ i DBTL (wg ^{e)}), czyli 1% obj. DBTL.

^{g)} Użyto 2% obj. roztworu $Si(OEt)_4$ i DBTL (wg ^{e)}), czyli 0,5% obj. DBTL.

^{h)} Użyto 1% obj. roztworu $Si(OEt)_4$ i DBTL (wg ^{e)}), czyli 0,25% obj. DBTL.

T a b e l a 6. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania Polastosili wg tabeli 1 polimetylowodorosiloksanami o strukturze blokowej $M(D_mD^H)_nD_mM$, w obecności 1% obj. (lub 2% obj.)^{a)} DBTL jako katalizatora, w stosunku do masy Polastosili; $[Si-H]/[Si-OH] = 1:1$ (symbole kauczków wg tabeli 4)

T a b l e 6. Tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of Polastosils (cf. Table 1) with block polymethylhydrosiloxanes $M(D_mD^H)_nD_mM$ in the presence of 1 (or 2) vol. % of DBTL as catalyst base on Polastosil weight; $[Si-H]/[Si-OH] = 1:1$ (by mols) (rubber type as per Table 4)

Czynnik sieciujący (tabela 2)	M-2000		M-2000/15		M-10 000		M-10 000/15	
	R_r , MPa	ϵ_r , %	R_r , MPa	ϵ_r , %	R_r , MPa	ϵ_r , %	R_r , MPa	ϵ_r , %
2-5-M	0,50 0,52 (0,32) ^{a)}	100 102 (99) ^{a)}	0,93	60	0,45 (0,32) ^{a)}	104 (86) ^{a)}	1,10	103
2-10-M	0,49	102	(1,06)	(43)	0,40	94	0,92	55
2-15-M	0,48	91	1,10	56	0,48	109	1,03	51
6-5-M	0,45 (0,49) (0,22) ^{a)}	116 (101) (113) ^{a)}	0,82 (0,98)	64 (45)	0,39 (0,25)	115 (149)	0,87	56
6-10-M	(0,47)	(96)	(1,00)	(43)	(0,44)	(104)	(0,99)	(58)
6-15-M	0,39	98	0,89 0,89	68 77	0,39	105	1,02	104
10-5-M	0,40	124	(0,93)	(42)	0,35	85,3	(0,97) (0,94)	(77) (80)
10-10-M	(0,41)	(80)	(0,98)	(35)	(0,47)	(108)	(0,94)	(67)
10-15-M	0,40	117	(0,89)	(36)	0,40	110	(0,89)	(71)
14-5-M	0,37	113	(0,87)	(63)	0,33	145	(0,90)	(79)
14-10-M	(0,49)	(95)	(0,78)	(47)	(0,43)	(126)		
14-15-M	0,35	127	(0,82)	(39,7)	0,40	148	(0,93)	(82)
D ₅ ^H	(0,28)	(91)			(0,33)	(129)		
H-35	0,50 0,57 0,4	123 101 85	1,06 1,27	83 90	0,48	132	1,24 1,33	141 134
Si(OEt) ₄	0,24 ^{b)} 0,40 ^{c)}	167 ^{b)} 64 ^{c)}			0,48 ^{b)} 0,3 ^{d)} 0,4 ^{e)}	180 ^{b)} 80 ^{d)} 101 ^{e)}		

^{a)} Dane dotyczące elastomerów usieciowanych w obecności 2% obj. katalizatora zamieszczono w nawiasach.

^{a)} Użyto połowę stechiometrycznej ilości wodorosiloksanów.

^{b)} $[Si-OH]/[Si-OEt] = 1:1$ (w wyjściowej mieszaninie). Wydaje się, że w rzeczywistości stosunek stechiometryczny $[Si-OH]/[Si-OEt]$ był w tych doświadczeniach większy od 1. Prawdopodobnie nastąpiła utrata części $Si(OEt)_4$ w trakcie odpowietrzania mieszanin; zmiana stosunku stechiometrycznego prowadzi do utworzenia nieidealnej sieci elastomeru i może być odpowiedzialna za duży wzrost ϵ_r . Zastosowanie podobnej procedury w przypadku użycia PDMS M-1000 powodowało występowanie "niedosieciowania" próbek lub w ogóle nie nastąpiło usieciowanie, nawet po bardzo długim czasie (> 2 tygodni); zazwyczaj czas żelowania tetraetoksylanem wobec DBTL nie przekracza kilku godzin.

^{c)} Sieciowanie za pomocą 4% obj. mieszaniny $Si(OEt)_4$ i DBTL (3:1, obj./obj.).

^{d)} Sieciowanie za pomocą 1% obj. mieszaniny $Si(OEt)_4$ i DBTL (3:1, obj./obj.).

^{e)} Sieciowanie za pomocą 2% obj. mieszaniny $Si(OEt)_4$ i DBTL (3:1, obj./obj.).

krocząc, oraz za pomocą 1,3,5,7,9-pentametylocyklopentasiloksanu (D_5^H) i tetraetoksylanu $Si(OEt)_4$ (por. tabele 8 i 9).

Czasy żelowania (t_z) tych mieszanin kauczków silikonowych wynosiły kilka godzin w przypadku $MD_{35}^H M$ i od kilkunastu godzin do kilku dób w odniesieniu do pozostałych H-siloksanów, w zależności od rodzaju czynnika sieciującego (PMHS) i od ilości katalizatora. Czasy żelowania przedłużały się ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego PMHS i były dłuższe, gdy mieszaniny zawierały napełniacz, natomiast ulegały skróceniu ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego PDMS i zwiększeniem średniej funkcjonalności H-siloksanów (n). Znajomość czasów żelowania poszczególnych kompozycji była konieczna w celu uzyskania z kauczków siliko-

nowych warstw o dobrej jakości do badań wytrzymałościowych. Niezapowietrzone wulkanizaty o gładkiej powierzchni otrzymywaliśmy wówczas, gdy wartości czasu żelowania wynosiły co najmniej 5 h.

Tabele 4–10 zawierają wyniki pomiarów właściwości mechanicznych badanych przez nas kauczków.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Najważniejsze wnioski wynikające z przedstawionych danych dotyczących właściwości wytrzymałościowych otrzymanych przez nas kauczków silikonowych są następujące:

— Kauczuki silikonowe nie zawierające napełniaczy,

T a b e l a 7. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania Polastosilu M-1000 wg tabeli 1 polimetylowodorosiloksanami o strukturze blokowej $M(D_mD^H)_nD_mM$, w obecności 1% obj. (lub 2% obj.)^{*)} DBTL jako katalizatora, w stosunku do masy Polastosilu; [Si-H]/[Si-OH] = 1:1 (symbole kauczków wg tabeli 4)

T a b l e 7. Tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of Polastosils M-1000 (cf. Table 1) with block polymethylhydrosiloxanes $M(D_mD^H)_nD_mM$ in the presence of 1 (or 2) vol. % of DBTL as catalyst based on Polastosil weight; [Si-H]/[Si-OH] = 1:1 (by mols) (rubber type as per Table 4)

Czynnik sieciujący (wg tabeli 2)	M-1000		M-1000/15	
	R_r , MPa	ϵ_r , %	R_r , MPa	ϵ_r , %
2-5-M	0,48 (0,32) ^{**) (***}	80 (137) ^{**) (***}	0,99	44
2-10-M	0,49	102	(1,06)	(43)
2-15-M	0,46	86	1,03	51
6-5-M	0,42 (0,24) ^{**) (***}	98 (160) ^{**) (***}	0,87	55
6-10-M	(0,47)	(96)	(1,00)	(42,3)
H-35	0,45 0,54	92 105	0,82	52

^{*)} Dane dotyczące elastomerów usieciowanych w obecności 2% obj. katalizatora zamieszczono w nawiasach.

^{**) Użyto połowę stechiometrycznej ilości wodorosiloksanów: [Si-H]/[Si-OH] = 1:0,5.}

T a b e l a 8. Czas żelowania, wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania polidimetylosiloksanodiolu ($\bar{M}_n = 18\ 900$) polimetylowodorosiloksanami o budowie statystycznej, z dodatkiem 20% mas. krzemionki Zeosil 45, w obecności 2% obj. DBTL (w stosunku do masy polidimetylosiloksanodiolu), w temperaturze pokojowej; [Si-OH]/[Si-H] = 1:0,5

T a b l e 8. Gel time, tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of polydimethylsiloxanediol ($\bar{M}_n = 18\ 900$) with statistic polymethylhydrosiloxanes with 20 wt. % of silica Zeosil 45 used as additive in the presence of 2 vol. % of DBTL (based on polydimethylsiloxanediol weight) as catalyst at room temperature; [Si-OH]/[Si-H] = 1:0,5 (by mols)

H-siloksan ^{*)}	Czas żelowania, h	Zawartość grup Si-H, mol/100 g		R_r ^{**) (***)} , MPa	ϵ_r ^{**) (***)} , %
		obl. ^{**) (***)}	ozn.		
$M_2D_8^H$	22	1,24	1,35	2,40	150
$M_2D_{10}^H$	22	1,31	1,30	2,14	150
$M_2D_5^H D_5$	30	0,60	1,77	2,45	150
$M_2D_{10}^H D_{10}$	20	0,67	0,78	2,30	150
$M_2D_{37}^H D_v$	30	0,293	0,285	2,37	110
$M_2D_{23}^H D_x$	24	0,305	0,417	2,20	175
$M_2D_5^H D_z$	35	1,113	1,113	2,10	250

^{*)} Wzór sumaryczny, odpowiadający składowi mieszaniny wyjściowej monomerów.

^{**) Obliczono w odniesieniu do składu opisanego wzorem sumarycznym.}

^{***)} Wartości średnie z pomiarów dotyczących 3 próbek; oznaczenia wykonano za pomocą zrywarki FU 1000e (produkcji niemieckiej).

otrzymywane w temperaturze pokojowej w wyniku sieciowania polidimetylosiloksan- α,ω -dioli (M-1000, M-2000 i M-10 000) polimetylowodorosiloksanami o

T a b e l a 9. Czas żelowania, wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) kauczków silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania polidimetylosiloksanodiolu (PDMS) H-siloksanami z dodatkiem krzemionki Zeosil 45, w obecności 2% obj. DBTL (w stosunku do masy PDMS); [Si-OH]/[Si-H] $\approx$ 1:0,5 [mol/mol]; temperatura pokojowa

T a b l e 9. Gel time, tensile strength (R_r) and elongation at break (ϵ_r) of silicone rubbers prepared by crosslinking of polydimethylsiloxanediol (PDMS) with H-siloxanes with 20 wt. % of silica Zeosil 45 used as additive in the presence of 2 vol. % of DBTL (based on polydimethylsiloxanediol weight) as catalyst at room temperature; [Si-OH]/[Si-H] $\approx$ 1:0,5 (by mols)

$\bar{M}_n$ PDMS	H-siloksan	Zeosil 45 % mas.	Czas żelowania, h	R_r ^{*)} , MPa	ϵ_r ^{*)} , %
18 900	$M_2D_{23}^H D_x$	0	24	0,20	100
18 900	$M_2D_{23}^H D_x$	20	24	2,20	175
33 200	$M_2D_{10}^H D_{10}$	10	18	0,96	250
39 600	$M_2D_{10}^H D_{10}$	10	16	1,10	390
51 800	$M_2D_{10}^H D_{10}$	10	14	0,85	300

^{*)} Wartości średnie z pomiarów dotyczących 3 próbek; oznaczenia wykonano za pomocą zrywarki PU 1000e.

T a b e l a 10. Twardość wg Shore'a A (H), względne odkształcenie trwałe przy ściskaniu (ϵ_s), wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) kauczków silikonowych zawierających SiO_2 (Zeosil 45), otrzymanych w wyniku usieciowania kauczuku M/30^{*)} polimetylowodorosiloksanami o statystycznej budowie łańcucha, w obecności 1% obj. DBTL jako katalizatora

H-siloksan (wg tabeli 3)	Zawartość SiO_2 % mas.	Twardość wg Shore'a A H , °Sh A	ϵ_s ^{*)} , %	R_r MPa	ϵ_r , %
(I) $M_2H_5^H D_{12}$	28,6	61	8,2	2,6	75
(II) $M_2D_{10}^H D_{22}$	28,8	58	6,6	2,5	85
(III) $M_2D_{15}^H D_{32}$	28,9	62	5,0	2,8	79
(IV) $M_2D_5^H D_{36}$	27,2	59	9,2	2,1	76
(V) $M_2D_{10}^H D_{66}$	27,5	60	7,2	2,2	95
(VI) $M_2D_{15}^H D_{96}$	27,6	61	8,7	2,1	88
(VII) $M_2D_5^H D_{60}$	25,8	55	8,7	1,7	94
(VIII) $M_2D_{10}^H D_{110}$	26,3	57	9,9	1,9	97
(IX) $M_2D_{15}^H D_{160}$	26,3	59	8,6	2,1	99
(X) $M_2D_5^H D_{84}$	24,9	51	9,6	1,7	100
(XI) $M_2D_{10}^H D_{154}$	26,0	57	9,4	1,9	98
(XII) $M_2D_{15}^H D_{224}$	26,2	61	9,0	1,8	93

^{*)} Por. uwagę ^{d)} w tabeli 5.

strukturze blokowej (A), PMHS o strukturze statystycznej (B) lub H-siloksanem $MD_{35}^H M$ [w rzeczywistości związkiem o nieco rozgałęzionej strukturze ($M_2D_{34}^H T$), ustalonej na podstawie danych GPC i ²⁹Si-NMR] wykazują dobre, zbliżone do siebie właściwości mechaniczne, tj. wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r), porównywalne z właściwościami kauczków usieciowanych tetraetoksy-silanem lub D_5^H (tabele 4—7). Uzyskane wskaźniki wy-

trzymałościowe są w pełni satysfakcjonujące pod względem możliwości zastosowań do wyrobu elastycznych form i materiałów uszczelniających i porównywalne z danymi literaturowymi [3—8, 11].

— Zastosowanie do sieciowania polidimetylosiloksanodioli mniejszej od stechiometrycznej ilości wielofunkcyjnych PMHS powoduje wzrost elastyczności (ϵ_r) kauczków silikonowych i jednocześnie zmniejszenie ich wytrzymałości na rozciąganie, prawdopodobnie wskutek zmniejszenia się gęstości usieciowania. Jednak wobec bardzo dużej zawartości napelnacza krzemionkowego (30,5% mas. w wyjściowym kauczuku M/30) i zastosowaniu 2% mas. katalizatora DBTL zmiana stosunku stechiometrycznego grup funkcyjnych $[\text{Si-OH}]/[\text{Si-H}]$ (1:1,27; 1:0,846 i 1:0,423) nie powoduje poprawy elastyczności i, praktycznie biorąc, nie wpływa na wytrzymałość na rozciąganie (tabela 5). W związku z tym wydaje się że grupy silanolowe krzemionki również biorą udział w reakcjach chemicznych z czynnikami sieciującymi. Natomiast użycie połowy stechiometrycznej ilości małowcząstkowych czynników sieciujących [np. $\text{Si}(\text{OEt})_4$] powoduje występowanie lokalnych "niedosieciowań" w wulkanizatach silikonowych, co zmniejsza wytrzymałość i sprawia, że ich powierzchnia ma właściwości klejące (dużą przyczepność do innych materiałów).

— Zastosowanie zarówno blokowych, jak i statystycznych PMHS w podobny sposób wpływa na właściwości mechaniczne (R , i ϵ_r), tzn. poprawia elastyczność kauczków silikonowych, zwłaszcza tych, które otrzymuje się z polidimetylosiloksanodioli o stosunkowo niewielkim ciężarze cząsteczkowym (np. z PDMS M-1000, $\overline{M}_n = \sim 1,2 \cdot 10^4$). Struktura chemiczna PMHS nie wywiera istotnego wpływu na właściwości mechaniczne omawianych kauczków.

— Czas żelowania kauczków silikonowych przedłuża się ze spadkiem zawartości grup Si-H w blokowych i statystycznych PMHS, ze zmniejszaniem stężenia katalizatora oraz zwiększaniem zawartości napelnacza (tabele 8 i 9).

— Ze wzrostem zawartości napelnacza (krzemionki koloidalnej) następuje zwiększenie wartości R , i zmniejszenie wartości ϵ_r badanych kauczków.

— Kauczuki silikonowe na podstawie polidimetylosiloksanodioli M-1000 i statystycznych PMHS zawierające 25—29% mas. krzemionki Zeosil 45, usieciowane pod wpływem 1% obj. katalizatora DBTL, wykazywały bardzo dobrą twardość H (51—62° Sh A) i bardzo dobrą wytrzymałość na ściskanie (tzn. małe wartości względnego odkształcenia trwałego przy ściskaniu, wynoszące $\epsilon_s = 5$ —10%) (por. tabela 10). Tak korzystne wartości H i ϵ_s są spowodowane dużą zawartością napelnacza.

— Zastosowanie PMHS do sieciowania polidimetylosiloksanodioli pozwala na otrzymanie litych kauczków silikonowych wyłącznie w cienkich warstwach (grubość kilku mm); w grubszych warstwach lub blokach powstają kauczuki mikroporowate.

— Uzyskanie kauczków silikonowych o optymal-

nych właściwościach mechanicznych wymagałoby zastosowania jako napelnacza krzemionki o większej powierzchni właściwej ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz użycia polidimetylosiloksanodioli o bimodalnym rozkładzie ciężarów cząsteczkowych [26—34] i katalizatorów powodujących szybszy przebieg reakcji homopolikondensacji PDMS-dioli niż reakcji sieciowania kauczków [7, 11, 35, 36].

W celu otrzymania kauczków silikonowych o bardzo dużym wydłużeniu właściwym ϵ_r (kilkaset %) konieczne jest zastosowanie odpowiednich katalizatorów, np. związków Sn (II), oraz napelnaczy zarówno wzmacniających (krzemionek), jak i półwzmacniających i niewzmacniających (np. CaCO_3), zazwyczaj w umiarkowanej ilości (łącznie ok. 10—15% mas.), jak również reagentów powodujących wydłużenie łańcucha polisiloksanowego podczas sieciowania kompozycji elastomerów silikonowych. Wprawdzie kauczuki silikonowe o takim składzie mają zmniejszoną wytrzymałość na rozciąganie, to stosuje się je na uszczelnienia konstrukcji bardzo nowoczesnych budowli z metalu i ze szkła, przeważnie w warunkach ciepłego klimatu [7]. Budowę chemiczną i właściwości mechaniczne kauczków silikonowych programuje się na ogół stosownie do wymagań aplikacyjnych.

Autor wyraża podziękowanie Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie pracy w ramach grantu 3 T09B 034 08 oraz serdecznie dziękuje za okazaną pomoc w przygotowaniu części próbek i w pomiarach ich wytrzymałości mechanicznej Szanownym Kolegom: inż. Z. Romanowskiemu, mgr. inż. W. Baryniowi, dr. inż. J. Kulpińskiemu i inż. Z. Zientarskiemu. Panu Profesorowi dr. hab. Ludomirowi Ślusarskiemu dziękuję za udostępnienie aparatury do badań właściwości mechanicznych elastomerów. Dziękuję również Szanownym Kolegom: Kierownikowi ZDS w Nowej Sarzynie inż. A. Miazdze, inż. J. Pączce i inż. A. Kuczałowi za ofiarowanie do badań próbek Plastostilu M-1000, M-2000 i M-10 000 oraz Zeosilu 45.

LITERATURA

1. White J. W.: "Recent Achievements in Industrial Silicon Polymer Science", str. 363—386; w "Organosilicon Chemistry", Proceedings of the Xth International Symposium, Poznań 1993 (red. Marciniak B., Chojnowski J.), Gordon & Breach Sci. Publ. 1995.
2. Rościszewski P.: "Zastosowanie silikonów", WNT, Warszawa 1964.
3. Peter J., Kniege W.: "Properties of Silicone Rubber", rozdz. 9.6. w "Chemistry and Technology of Silicones" (red. Noll W.), Academic Press, N.Y. 1968, str. 494—530.
4. Karlin A. V., Reikhsfeld V. O., Kagan E. G., Lobkov V. D., Yuzhelevski Y. A., Grintsevich I. G.: "Khimya i tekhnologiya kremniorganicheskikh

- elastomerov" (red. Reihfeld V. O.), Khimia, Leningrad 1973.
5. Schätz M.: "Silikonovy kauchuk", Leningrad 1975.
 6. Dolgov O. N., Vornonkov M. G., Grinblat N. P.: "Kremniiorganicheskie zhidkie kauchuki i materialy na ikh osnove", Leningrad 1975.
 7. Klosowski J. M.: "Sealants in Construction", Marcel Dekker, Nowy Jork 1989, rozdz. 6., "Silicone Sealants", str. 265—297.
 8. Lower L. D., Klosowski J. M.: rozdz. 32. "Silicone Adhesives and Sealants", str. 521—529 w "Handbook of Adhesive Technology" (red. Pizzi A., Mittal K. L.), Marcel Dekker 1994.
 9. Maciejewski J.: "Silikony w przemyśle spożywczym", WNT, Warszawa 1969.
 10. Bontems S. L., Stein J., Zumburum M. A.: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 1994, **31**, 2697.
 11. Hardman B., Torkelson A.: rozdz. "Silicones", str. 271—289 w "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", II wyd., t. 15., Wiley & Sons, Nowy Jork 1989.
 12. Pujol J. M., Frances J. M., Letoffe M.: odsyłacz 1., str. 503.
 13. Chruściel J.: *Rynek Chem.* 1997, nr 9, 19.
 14. Arkles B.: *Chemtech* 1983, **13**, 542.
 15. Chruściel J.: *Rynek Chem.* 1997, nr 7—8, 16.
 16. Saechtling H., Zebrowski W.: "Tworzywa sztuczne — Poradnik", wyd. 4., WNT, Warszawa 1978.
 17. Pielichowski J. J., Puszyński A. A.: "Technologia tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1992.
 18. Żuchowska D.: "Polimery konstrukcyjne", WNT, Warszawa 1995.
 19. Maciejewski J.: *Polimery* 1992, **37**, 504.
 20. Chruściel J.: "Synteza polimetylowodorosiloksanów", Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań, 23—26.09.1996 r., Materiały, S14 H45.
 21. Chruściel J., Kulpiński J., Romanowski Z.: "Synthesis of Some Block Polymethylhydrosiloxanes", Gliwickie Seminarium Polimerowe, Gliwice, 26.06.1997 r., Proceedings, 65.
 22. Chruściel J.: "Synteza i badania struktury statystycznych polimetylowodorosiloksanów", XL Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Gdańsk, 22—26.09.1997 r., Streszczenia, S-12 P-9.
 23. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský V. (red.): "Organosilicon Compounds", t. 2., Publ. House of the Czechoslovak Acad. of Sci., Praga 1965.
 24. Kreshkov A. P., Bork V. A., Shvyrkova L. A.: *Zavod. Lab.* 1962, **28**, 151.
 25. Barry A. J.: *J. Appl. Phys.* 1949, **17**, 1020.
 26. Mark J. E.: *Acc. Chem. Res.* 1985, **18**, 202.
 27. Mark J. E., Tang M. Y.: *J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys.* 1984, **22**, 1849.
 28. Smith T. L., Haidav B., Hedrick J. L.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 256.
 29. Tang M. Y., Mark J. E.: *Macromolecules* 1984, **17**, 616.
 30. Mark J. E., Erman B.: "Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer", Wiley-Interscience, Nowy Jork 1988.
 31. Viers B. D., Mark J. E.: *Polymer Prepr.* 1995, **36**, 354.
 32. Mark J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1982, **44**, 4.
 33. Hamurcu E. E., Baysal B. M.: *Polymer* 1993, **34**, 5163.
 34. Erman B., Mark J. E.: "Structure and Properties of Rubberlike Networks", Oxford Univ. Press, Nowy Jork 1997.
 35. Lasocki Z., Chruściel J., Maciejewski J.: 27th International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Strasburg (Francja), 1981, Abstracts of Communications, t. 1., str. 410—414.
 36. Clarson S. J., Al-ghandi A. M. S.: *Polym. Commun.* 1990, **31**, 322.

Otrzymano 14 IX 1998 r.