

MARZENA FEJDYS<sup>1)</sup>, JERZY CHRUSCIEL<sup>1)</sup>, ANDRZEJ MIAZGA<sup>2)</sup>

## Właściwości mechaniczne usieciowanych polimetylowodorosiloksanami kauczuków silikonowych zawierających krzemionkę i węglan wapnia

**Streszczenie** — Kauczuki silikonowe typu RTV (wulkanizujące w temperaturze pokojowej) otrzymano sieciując polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diol [HO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>H] typu „Polastosil” wybranymi liniowymi bądź rozgałęzionymi poli(metylo, fenylo)wodorosiloksanami (PMHS, PMFHS) o różnych ciężarach cząsteczkowych i różnej funkcyjności (zawartości grup Si-H), w obecności dilaurynianu dibutylocyny (DBTL) jako katalizatora. Określono zależność czasu żelowania kauczuków od funkcyjności czynników sieciujących. Zbadano też wpływ rodzaju napełniaczy (2 typy krzemionki, węglan wapnia) i ich zawartości na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) uzyskanych wulkanizatów.

**Słowa kluczowe:** kauczuki silikonowe, polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diol, poli(metylo, fenylo)wodorosiloksan, funkcyjność, sieciowanie, czas żelowania, napełniacze, właściwości mechaniczne.

MECHANICAL PROPERTIES OF SILICONE VULCANIZATES CROSSLINKED WITH POLY-METHYLHYDROSILOXANES, CONTAINING SILICA AND CALCIUM CARBONATE

**Summary** — Silicone vulcanizates were obtained by crosslinking of poly(dimethyl-siloxane- $\alpha,\omega$ -diols) (Polastosil, Table 1) with poly[(methyl, phenyl) hydrosiloxanes] (PMHS, PMFHS) of different functionality (Table 2) in the presence of tin catalyst: dibutyltin dilaurate (DBTL). PMHS and PMFHS of linear and branched random structures: MD<sub>22</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M, MD<sub>66</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M, MD<sub>40</sub>(T<sup>Ph</sup>M)<sub>10</sub>(T<sup>Ph</sup>OH)<sub>10</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M, MD<sub>42</sub>(T<sup>Ph</sup>OH)<sub>5</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M, MD<sub>42</sub>(T<sup>Ph</sup>OH)<sub>10</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M and MD<sub>42</sub>(T<sup>Ph</sup>M)<sub>5</sub>(T<sup>Ph</sup>OH)<sub>5</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub>M (where: M = Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>, D = Me<sub>2</sub>SiO, D<sup>H</sup> = MeHSiO, T<sup>Ph</sup>OH = O<sub>0.5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si(OH)O<sub>0.5</sub>, T<sup>Ph</sup>M = O<sub>0.5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si(OSi Me<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>) were synthesized by hydrolytic polycondensation of appropriate chlorosilanes. Chemical structure and tacticity of PMHS were analyzed using NMR spectroscopy (Fig. 1—4). The content of Si-H groups was determined by iodometric titration (according to Westermarck-Schowen procedure). Elastomer and rubber blends, without fillers or containing them (Zeosil 45, Sipernat 310 or precipitated calcium carbonate), were prepared by addition of stoichiometric amounts of crosslinking agent and catalyst in order to obtain 2—3 mm thick layers. Their gelation times, measured at room temperature, increased with a decrease in Si-H bonds content in crosslinking agent (Fig. 5). Tensile strength ( $R_r$ ) and relative elongation at break ( $\epsilon_r$ ) were measured for solid (non-porous) samples (Fig. 6—10). Vulcanizates prepared of Polastosil M-2000 filled with: Sipernat 310 (for 10 wt. %:  $R_r$  = 1.30—0.62 MPa,  $\epsilon_r$  = 170—310 %), calcium carbonate (for 10—20 wt. %:  $R_r$  = 0.62—0.83 MPa,  $\epsilon_r$  = 150—180 %), and mixtures of Zeosil 45 with CaCO<sub>3</sub> showed the best mechanical properties.

**Key words:** silicone rubbers, poly(dimethyl-siloxane- $\alpha,\omega$ -diols), poly[(methyl, phenyl) hydrosiloxanes], functionality, crosslinking, gelation time, fillers, mechanical properties.

### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA KAUCZUKÓW SILIKONOWYCH

#### Budowa

Silikony to ważna grupa wytwarzanych w skali przemysłowej polimerów nieorganiczno-organicznych. Około połowy światowej ich produkcji stanowią elastomery — kauczuki silikonowe (KS). Przed wulkanizacją

kauczuki silikonowe mają budowę liniową [1—14]. Pod względem metod sieciowania prowadzących do przekształcania produktów liniowych w wulkanizaty, kauczuki silikonowe można podzielić na [1, 2]:

- wulkanizujące na gorąco (*High Temperature Vulcanization* — HTV),
- sieciujące w umiarkowanej temperaturze (od ok. 50 °C do 80 °C — *Low Temperature Vulcanization* — LTV),
- wulkanizujące w temperaturze pokojowej (*Room Temperature Vulcanization* — RTV).

Ciężar cząsteczkowy kauczuków sieciujących w wariantach RTV wynosi najczęściej 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> g/mol, natomiast ciężar cząsteczkowy kauczuków wulkanizujących

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” SA, 37-310 Sarzyna.

w warunkach HTV jest większy i mieści się w przedziale  $3 \cdot 10^5$ — $8 \cdot 10^5$ , a niekiedy przekracza  $10^6$  g/mol [10—13, 15].

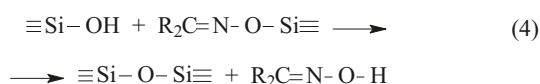
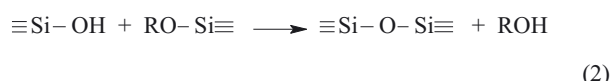
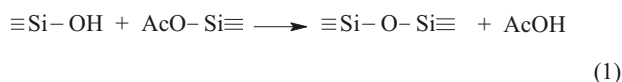
Podstawowe rodzaje kauczuków silikonowych są oparte na polidimetylosiloksanach (PDMS), lecz w strukturze chemicznej wielu handlowych odmian kauczuków występują też często grupy winylowe; ich udział to na ogół 0,05—0,5 % mol. Łańcuchy kauczuków sieciujących „na gorąco” są zakończone niereaktywnymi grupami trimetylosiloksanowymi lub reaktywnymi grupami winylowymi; mogą też one zawierać niewielką ilość bocznych grup winylowych. Kauczuki wulkanizujące na zimno są ciekłymi polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diolami —  $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ . Mogą one obejmować również inne reaktywne grupy końcowe oraz związki krzemooorganiczne ulegające kondensacji z grupami silanolowymi  $\equiv\text{Si-OH}$  pod wpływem katalizatorów. Produkuje się także kauczuki specjalne, np. metylo(fenyl)-, metylo(cyanoetylo)-, metylo(cyjanopropyl)-, metylo(trifluoropropyl)- bądź metylo(boro)silikonowe.

Kauczuki silikonowe są zbudowane z długich łańcuchów polisiloksanowych o budowie spiralnej. Ich nieplanarna struktura wynika z różnic wymiarów atomów krzemu i tlenu oraz znacznej różnicy kątów wiązań przy tych atomach, co decyduje o giętkości łańcucha siloksanowego. Ze względu na małe siły międzycząsteczkowe, praca rozciągania kauczuków silikonowych jest kilka — kilkadziesiąt razy mniejsza niż w przypadku kauczuków organicznych, a zwłaszcza ich odmian krystalizujących podczas rozciągania.

### Sieciovanie

Sieciovanie kauczuków silikonowych prowadzi do utworzenia niewielkiej liczby mostków poprzecznych pomiędzy łańcuchami polisiloksanów, usztywniając w ten sposób ich strukturę. Większa musi być więc praca niezbędna do odkształcenia łańcuchów polisiloksanowych, czyli polepsza się ich wytrzymałość [2].

Sieciovanie polisiloksanodioli ilustrują następujące typowe reakcje kondensacji [16]:



Reakcje sieciowania alkoksylsilanami [reakcje typu (2)] są katalizowane przez wodorotlenki litu, sodu i po-

tasu, aminy lub sole amoniowe  $\text{Bu}_2\text{NH}^+\text{OOC-}$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}^+\text{OOCNMe}_2$ . W reakcjach sieciowania acetoksy-silanami [reakcje typu (1)] i alkoksylsilanami stosuje się też katalizatory cynoorganiczne, np.  $(\text{RCOO})_2\text{SnBu}_2$ . Dalsze przyspieszenie reakcji następuje w obecności katalizatora aminowego, który może tworzyć kompleks z katalizatorem cynowym albo reagować z kwasem karboksylowym powstającym podczas hydrolizy karboksylowej pochodnej katalizatora cynowego [17].

Układ sieciujący oparty na oksyminosilanach [reakcje (4)], np.  $\text{MeSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3$ , powoduje wydzielenie się jako produktu ubocznego ketoksyemu, niewykazującego właściwości korozyjnych w przeciwieństwie do kwasu  $\text{AcOH}$ , powstającego w wyniku sieciowania acetoksy-silanami.

### Modyfikacja i napełnianie

Małe siły międzycząsteczkowe powodują, że kauczuki silikonowe mają niezbyt dobre właściwości mechaniczne — np. ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi zaledwie 0,2—0,5 MPa. Poprawę właściwości mechanicznych można uzyskać dzięki zastosowaniu do tworzenia sieci elastomeru łańcuchów o bimodalnym charakterze długości.

Według J. E. Marka [18, 19], aby uzyskać poprawę właściwości mechanicznych muszą być spełnione trzy warunki dotyczące struktury sieci. Po pierwsze, stosunek ciężarów cząsteczkowych łańcuchów krótkich do długich powinien być bardzo mały. Po drugie, krótkie łańcuchy powinny być możliwie najkrótsze; na przykład sieć utworzona z łańcuchów o ciężarach cząsteczkowych 200 i 20 000 g/mol wykazuje dużo lepsze właściwości mechaniczne niż sieć z łańcuchów o ciężarach cząsteczkowych 2000 i 20 000 g/mol. Trzeci warunek nakazuje, aby stężenie bardzo krótkich łańcuchów wynosiło 95 % mol., ponieważ zbyt mały udział krótkich łańcuchów może spowodować kruchość elastomeru. Autor ten używał do badań jako siloksanodioli o krótkich łańcuchach tetrametylodisiloksan-1,3-dioli (dimer o ciężarze cząsteczkowym 166 g/mol) oraz heksametylotrisiloksan-1,5-dioli (trimer o ciężarze cząsteczkowym 240 g/mol). Sieć bimodalna została utworzona przez wymieszanie diolu o krótkim łańcuchu z PDMS o ciężarze cząsteczkowym 22 100 g/mol, zakończonym grupami hydroksylowymi. Jako czynnik sieciujący wykorzystał tetraetoksylsilan (TEOS), stosując dilaurynian dibutylocyny (DBTL) w charakterze katalizatora [20].

Typową bimodalną sieć elastomeru można także wzmocnić dodatkiem napełniaczy i w ten sposób uzyskać dalszą poprawę właściwości mechanicznych. Asortyment napełniaczy stosowanych w przypadku kauczuków silikonowych jest dość szeroki i obejmuje napełniacze wzmacniające oraz niewzmacniające. Podstawowym napełniaczem wzmacniającym stosowanym w przypadku kauczuków silikonowych jest krzemionka, natomiast jako napełniacze niewzmacniające („nie-

aktywne") stosuje się krede, kaolin, mączkę kwarcową, talk, mikię, tlenek glinu, tlenek cyrkonu, cyrkonian baru, sadzę oraz pigmenty nieorganiczne, np. biel tytanową, czerwień żelazową, zieleń chromową [2]. Najlepsze właściwości wzmacniające wykazują napełniacze w postaci ziaren średnicy nieprzekraczającej 10–20  $\mu\text{m}$  i powierzchni właściwej  $>150\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$ . Działanie wzmacniające napełniaczy krzemionkowych jest związane z tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi na powierzchni krzemionki i atomami tlenu w łańcuchach polisiloksanowych [17].

Okazało się, że węgiel wapnia i węgiel krzemu, uznawane poprzednio za niewzmacniające napełniacze kauczków silikonowych typu RTV, mogą również wykazywać dobre właściwości wzmacniające, jeżeli zostały skutecznie dobrane wymiary i rozkład wymiarów ich cząstek. Wykazano też, że SiC dodatkowo ma zdolność poprawy stabilności termicznej kauczuku silikonowego [21]. Do wzmacniania kauczków silikonowych stosowano również czysty  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o dużym stopniu rozdrobnienia, otrzymany w wyniku utlenienia chemicznie czystego metalicznego glinu w temp. 366–400 °C. Wulkanizat zawierający czysty tlenek glinu wykazywał bardzo dobrą wytrzymałość na rozciąganie.

W celu nadania wulkanizatom dobrej odporności cieplnej, do mieszanek kauczków silikonowych dodaje się fluorki wapnia [22]. Do silikonów używanych w wysokiej temperaturze w środowiskach utleniających wprowadza się również tlenki żelaza; chronią one polimer przed utlenieniem tlenem atmosferycznym z jednoczesnym zachowaniem takich cech produktu, jak elastyczność i odkształcalność w temp. do 300 °C, a nawet wyższej [23].

Poprawę właściwości mechanicznych, płynności oraz adhezji KS typu LTV do metali, szkła i ceramiki powoduje dodatek żywicy silikonowej o tzw. budowie MQ (czyli zawierającej jednostki jednofunkcyjne  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  oraz jednostki czterofunkcyjne  $\text{SiO}_{4/2}$ ) [24]. Żywice takie tworzą homogeniczne mieszaniny z KS, a ich obecność w ilości ok. 5–10 % mol. znacznie zwiększa moduł elastyczności i zmniejsza lepkość układu [25]. Żywice silikonowe zawierające grupy winylowe zastosowano jako czynniki sieciujące KS typu HTV [26].

### Właściwości użytkowe i zastosowanie

Połączenie w jednej cząsteczce polimeru silikonowego elementów organicznych i nieorganicznych nadaje kauczukom silikonowym szereg cennych właściwości. Wykazują one dobrą przewodność i odporność cieplną (lepszą niż w przypadku większości elastomerów organicznych) oraz odporność na działanie niskiej temperatury. Kauczuki silikonowe charakteryzują się również dobrymi właściwościami dielektrycznymi (niezależnymi od ciężaru cząsteczkowego i sposobu sieciowania oraz w małym tylko stopniu zależnymi od temperatury), dobrymi właściwościami hydrofobowymi i prze-

ciwprzyczepnymi oraz są odporne na działanie czynników atmosferycznych [14, 27]. Elastomery poli-*m*-karboranosiloksanowe wykazują bardzo dobre właściwości w przedziale temperatury od -100 °C do 500 °C [28]. Cienkie powłoki z silikonowych elastomerów RTV zastosowano w farmacji do powlekania tabletek [29, 30].

Duże znaczenie uzyskały ostatnio proszkowe elastomery silikonowe. Silikonowe proszki wytwarza się na drodze kriogenicznego mielenia elastomerów lub w wyniku polimeryzacji emulsyjnej i następnego oddzielenia oraz wysuszenia cząstek elastomeru. Są one dodawane do termoutwardzalnych żywic w celu relaksacji naprężeń w warunkach ekstremalnych. Mogą też być wprowadzane aby poprawić udarność, smarność bądź ułatwić przetwórstwo tworzyw sztucznych [31].

Linijowe oligomery PDMS zakończone grupami hydroksylowymi zostały wykorzystane do wytworzenia emulsji polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym, z której przygotowywano lateks. Lateksy są wodnymi dyspersjami cząstek PDMS, które po odparowaniu wody łączą się ze sobą nieodwracalnie i tworzą elastomery silikonowe. Otrzymywanie sieciujących w temperaturze pokojowej elastomerów PDMS w wyniku usunięcia fazy wodnej z emulsji wodnej różni się od otrzymywania typowych elastomerów silikonowych [32]. Elastomery polidimetylosiloksanowe oparte na wodnych emulsjach zostały wykorzystane do produkcji szczeliw, które wydzielają bardzo małe ilości substancji lotnych i są łatwe w użyciu i czyszczeniu [33]. Z dyspersji wodnych KS otrzymywano elastomery proszkowe złożone ze sferycznych cząstek [34]. Dyspersja wodna elastomeru silikonowego może być stosowana jako apretura uszlachetniająca tkaniny [35].

W literaturze specjalistycznej można znaleźć niewiele tylko danych na temat właściwości mechanicznych elastomerów silikonowych, również zawierających napełniacze i inne substancje pomocnicze, natomiast informacje takie pochodzą z doniesień patentowych i materiałów informacyjnych producentów. Dotyczy to zwłaszcza właściwości fizycznych czystych kauczków, niezawierających substancji modyfikujących, takich jak napełniacze i plastyfikatory, oraz kauczków usieciowanych polimetylowodorosiloksanami (PMHS). Właściwości te w znacznym stopniu zależą od warunków formowania próbek użytych do badań. Bardzo korzystny wpływ wywiera tu wysokie ciśnienie stosowane w przetwórstwie [36].

W badaniach podstawowych właściwości mechanicznych elastomerów silikonowych otrzymanych w wyniku usieciowania w temperaturze pokojowej polidimetylosiloksanu- $\alpha,\omega$ -dioli polimetylowodorosiloksanami o blokowej i statystycznej budowie łańcucha polisiloksanowego nie stwierdziliśmy wpływu tej budowy PMHS na właściwości badanych wulkanizatów [14]. W obecnej publikacji przedstawiamy właściwości wulkanizatów KS stanowiących polidimetylosiloksanu- $\alpha,\omega$ -dio-



le usieciowane w temperaturze pokojowej za pomocą PMHS o statystycznej strukturze liniowej i rozgałęzionej (również zawierające grupy fenylowe). Zbadaliśmy także wpływ dwu napełniaczy krzemionkowych („Zeosil 45” i „Sipernat 310”) oraz węgla wapnia na wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu próbek elastomerów silikonowych.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

#### Kauczuki silikonowe

Do badań zastosowano polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diol — produkty Zakładu Chemicznego „Silikony Polskie” w Nowej Sarzynie, typu „Polastosil” (różniące się ciężarem cząsteczkowym: M-14 000, M-10 000, M-2000, M-1000 i M-700; tabela 1). Są to bezbarwne, klarowne cieczy o konsystencji syropu, niezawierające napełniacza i ulegające wulkanizacji w temperaturze pokojowej pod wpływem czynników sieciujących oraz odpowiednich katalizatorów.

**Tabela 1.** Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej polidimetylosiloksanodiolu HO[Me<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub>H i oznaczeń ich ciężarów cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej (GPC)

**T a b e l e 1.** Results of measurements of dynamic viscosity of poly(dimethyl-siloxane- $\alpha,\omega$ -diols) HO[Me<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub>H and determination of their molecular weights using size exclusion chromatography (GPC) method

Produkt	$\eta^{25}$ , cP	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$n = DP^*)$
M-700	708	7390	18 990	2,56	99,41
M-1000	1090	11 990	29 850	2,65	161,4
M-2000	2119	12 700	36 560	2,87	171,0
M-10 000	9863	18 230	63 690	3,49	254,6
M-14 000	17 016	20 410	71 430	3,50	274,9

<sup>\*)</sup>  $n = DP = (M_n - 18)/74,16$  (gdzie 18 = masa molowa H + OH; 74,16 = masa molowa fragmentu Me<sub>2</sub>SiO); DP — średni stopień polimeryzacji.

**Tabela 2.** Charakterystyka poli(metylo, fenyl)wodorosiloksanów (PMHS i PMFHS) stosowanych do sieciowania badanych kauczków

**T a b e l e 2.** Characteristics of poly(methyl, phenyl) hydrosiloxanes (PMHS and PMFHS) used for crosslinking of elastomers investigated

Symbol	Budowa chemiczna <sup>*)</sup>	Lepkość, $\eta^{25}$ , cP	Ciężar cząsteczkowy g/mol	Zawartość grup Si-H, mol/100 g	
				obl.	ozn.
BM-1	MD <sub>22</sub> H <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	38,5	2395	0,4175	0,5293
BW-3	MD <sub>66</sub> D <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	79,5	5658	0,1766	0,2618
BM-2	MD <sub>40</sub> (T <sup>Ph</sup> M) <sub>10</sub> (T <sup>Ph</sup> OH) <sub>10</sub> D <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	111,2	7855	0,1273	0,0961
BM-3	MD <sub>42</sub> (T <sup>Ph</sup> OH) <sub>10</sub> D <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	200,4	5580	0,1792	0,1469
H-35 <sup>**)</sup>	(MD <sup>H</sup> <sub>34</sub> TM) <sub>3</sub>	—	2266	1,5247	1,5430
A-14	MD <sub>42</sub> (T <sup>Ph</sup> OH) <sub>5</sub> D <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	154	4031	0,2480	0,2432
B-15	MD <sub>42</sub> (T <sup>Ph</sup> M) <sub>5</sub> (T <sup>Ph</sup> OH) <sub>5</sub> D <sup>H</sup> <sub>10</sub> M	163	6409	0,1560	0,1551

<sup>\*)</sup> Oznaczenia: M — grupa Me<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub>; D — Me<sub>2</sub>SiO; D<sup>H</sup> — Me(H)SiO; T<sup>Ph</sup>OH — O<sub>0,5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si(OH)O<sub>0,5</sub>; T<sup>Ph</sup>M — O<sub>0,5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si(OSiMe<sub>3</sub>)O<sub>0,5</sub>; T — MeSiO<sub>1,5</sub>.

<sup>\*\*)</sup> Produkt firmy Alfa Products o strukturze nieco rozgałęzionej [14].

#### Otrzymywanie czynników sieciujących

Jako czynniki sieciujące zastosowano polimetylowodorosiloksany (PMHS) i polimetylofenylwodorosiloksany (PMFHS) o liniowej i rozgałęzionej statystycznej strukturze łańcucha siloksanowego (tabela 2).

PMHS o statystycznej budowie liniowej M<sub>2</sub>D<sub>22</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub> (BM-1) i M<sub>2</sub>D<sub>66</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub> (BW-3) otrzymywano metodą hydrolitycznej polikondensacji mieszanin chlorosilanów: Me<sub>3</sub>SiCl, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> i MeHSiCl<sub>2</sub>. Po wdropleniu wody do mieszaniny chlorosilanów w temp. od -8 °C do 0 °C, dodawano chlorek metylenu (BM-1) lub heksan (BW-3) w ilości 50 ml na 1 mol Si-Cl i mieszanie kontynuowano jeszcze w temp. od 0 °C do ok. 15–20 °C w ciągu 30 minut. Produkty przenoszono do rozdzielacza i w przypadku użycia heksanu dodawano eteru dietylowego w celu szybszego rozdzielania warstw. Oddzielano kwas solny, a warstwę organiczną wytrząsano kilka razy z porcjami wody destylowanej, aż do uzyskania odczynu obojętnego, po czym odwadniano roztwór produktów nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>, odsączano MgSO<sub>4</sub> i przeemywano go małymi porcjami eteru dietylowego. Następnie oddestylowywano rozpuszczalniki i pod zmniejszonym ciśnieniem ok. 0,5–2 mm Hg (67–266 Pa) usuwano produkty lotne, tzn. małowcząsteczkowe liniowe i cykliczne siloksany. Na przykład, do syntezy BW-3 użyto 197,4 cm<sup>3</sup> (1,65 mola) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 26,0 cm<sup>3</sup> (0,25 mola) MeHSiCl<sub>2</sub>, 6,3 cm<sup>3</sup> (0,05 mola) Me<sub>3</sub>SiCl, 320 cm<sup>3</sup> (17,8 mola) H<sub>2</sub>O (34,7 cm<sup>3</sup> — do hydrolizy i 285,3 cm<sup>3</sup> — do rozpuszczenia HCl), 97,5 cm<sup>3</sup> heksanu oraz 100 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego (dodanego na etapie rozdzielania). Otrzymano 50,6 g M<sub>2</sub>D<sub>66</sub>D<sup>H</sup><sub>10</sub> (61 % wydajności teoretycznej).

PMFHS o strukturze rozgałęzionej, mianowicie BM-2, BM-3, A-14 oraz B-15 otrzymywano w syntezie dwuetapowej. Fenylotrichlorosilan PhSiCl<sub>3</sub> estryfikowano jedną trzecią stechiometrycznej ilości bezwodnego *n*-butanolu (lub izopropanolu) w temp. 0–20 °C. Następnie dodawano odpowiednie ilości pozostałych chlorosilanów (Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, MeHSiCl<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>SiCl) i eter naftowy

(lub heksan) oraz wkraplano wodę destylowaną, utrzymując temperaturę w przedziale od  $-10^{\circ}\text{C}$  do  $0^{\circ}\text{C}$ . Produkty reakcji mieszano jeszcze w ciągu 2 h w temperaturze otoczenia, dodawano eteru dietylowego, po czym oddzielano warstwę kwasu solnego. Warstwę organiczną kilkakrotnie odmywano porcjami wody destylowanej, aż do uzyskania odczynu obojętnego, następnie odwadniano roztwór produktu nad bezwodnym  $\text{MgSO}_4$ , po czym odsączano siarczan magnezu i przemywano go małymi porcjami eteru dietylowego. Rozpuszczalniki oddestylowywano, a z pozostałości usuwano produkty lotne pod zmniejszonym ciśnieniem (3 mm Hg = 400 Pa).

Do syntezy A-14 użyto  $102,0\text{ cm}^3$  (0,84 mola)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $16,0\text{ cm}^3$  (0,10 mola)  $\text{PhSiCl}_3$ ,  $20,8\text{ cm}^3$  (0,20 mola)  $\text{MeHSiCl}_2$ ,  $5,1\text{ cm}^3$  (0,04 mola)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $7,6\text{ cm}^3$  (0,10 mola) bezwodnego izopropanolu,  $375\text{ cm}^3$  wody destylowanej (do hydrolizy silanów i rozpuszczenia HCl),  $80\text{ cm}^3$  eteru naftowego i  $90\text{ cm}^3$  eteru dietylowego. Otrzymano 60,21 g A-14 (75 % wydajności teoretycznej). Podobną wydajność uzyskiwano w syntezach pozostałych PMHS.

#### Charakterystyka PMHS, PMFHS i polidimetylosiloksanodioli

Zawartość funkcyjnych grup Si-H oznaczano jodometrycznie (według metody Westermarcka—Schowena).

Budowę chemiczną oraz mikrostrukturę PMHS i PMFHS analizowano metodami spektroskopii NMR ( $^1\text{H}$  i  $^{29}\text{Si}$ ) w aparacie „Brooker MSL 300 MHz” (w  $\text{CDCl}_3$ ).

Pomiary ciężarów cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej (GPC) wykonywano w aparacie „Waters 410 GPC”, w roztworze toluenu. Do kalibracji użyto trzech wzorców polistyrenowych „Ultrastyrogel”:  $10^2$ ,  $10^3$  i  $10^4$  g/mol.

Lepkość dynamiczną próbek polidimetylosiloksanodioli objętości  $0,5\text{ cm}^3$  mierzono z dokładnością 1 % w temp.  $25^{\circ}\text{C}$  za pomocą reowiskozymetru „HBDV-II+”, typu stożek-płytki, firmy Brookfield (USA); ze względu na newtonowski charakter płynięcia tych cieczy nie podajemy wartości szybkości obrotowej podczas pomiarów.

#### Napełniacze

— „Zeosil 45” (Z-45) firmy Rhône-Poulenc — strącany syntetyczny kwas krzemowy; powierzchnia właściwa (BET)  $150\text{ m}^2/\text{g}$ , wymiar cząstek  $20\text{ }\mu\text{m}$  (dane producenta).

— „Sipernat 310” (S-310) firmy Degussa — amorficzny, strącany dwutlenek krzemu o bardzo wysokim stopniu rozdrobnienia (wymiar cząstek  $5,5\text{ }\mu\text{m}$  wg producenta) i dużej powierzchni właściwej ( $650\text{ m}^2/\text{g}$  wg producenta).

— Węglan wapnia strącany (Janikowskie Zakłady Sodowe) — biały, drobnokrystaliczny proszek o wąskim rozkładzie wymiarów cząstek (maksimum odpowiada promieniowi  $1,1\text{ }\mu\text{m}$ ) i o powierzchni właściwej  $21,0\text{ m}^2/\text{g}$  (oznaczania prowadzono w Instytucie Technologii

Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej w aparacie „Sorptiomatioc 1900”).

#### Katalizator sieciowania

DBTL — dilaurylian dibutylocyny ( $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ ) firmy Aldrich ( $n_D^{20} = 1,4708$ ,  $d^{20} = 1,066\text{ g/cm}^3$ , lepkość w temp.  $25^{\circ}\text{C} = 31\text{—}34\text{ cSt}$ ).

#### Otrzymywanie próbek kauczuków silikonowych do badań wytrzymałościowych

Do odważek bądź czystych, bądź też zawierających krzemionkę lub węglan wapnia polidimetylosiloksanodioli dodawano strzykawką określoną ilość PMHS, całość starannie mieszano i odpowietrzano w ciągu  $0,5\text{ h}$  w eksykatorze pod ciśnieniem  $70\text{ mm Hg}$  ( $9,3\text{ kPa}$ ). Następnie dodawano określoną (1 % lub 2 % obj.) katalizatora (DBTL) i ponownie bardzo starannie mieszano, po czym znów odpowietrzano w eksykatorze przez  $20\text{ min}$  pod takim samym ciśnieniem. Po odpowietrzeniu, mieszaniny wylewano do form o płaskim dnie (wykonanych z blachy ocynkowanej lub z polistyrenu) i pozostawiano w temperaturze pokojowej do zżelowania.

#### Ocena właściwości mechanicznych kauczuków

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie ( $R_r$ ) i wydłużenia względnego przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) kauczuków silikonowych prowadzono zgodnie z normą PN-82/C-04205, w aparacie firmy Zwick. Wiosełka do badań (grubości 2—3 mm) wycinano z badanej próbki kauczuku po upływie 4 dób od usieciowania. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z pomiarów dotyczących 5 wiosełek, w odniesieniu do danej próbki KS.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

#### Budowa chemiczna oraz mikrostruktura polimetylofenylo-wodorosiloksanów i polimetylo-wodorosiloksanów

Polimetylofenylo-wodorosiloksany i polimetylo-wodorosiloksany o statystycznej strukturze łańcucha siloksanowego analizowano metodami spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR.

W widmach  $^1\text{H}$  NMR PMFHS są obecne protony grup metylowych jednostek  $\text{D}^{\text{H}}$  ( $\text{MeHSiO}$ ),  $\text{D}$  ( $\text{Me}_2\text{SiO}$ ) i  $\text{M}$  ( $\text{Me}_3\text{SiO}_{0,5}$ ), grup Si-H oraz grup  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$ . Na przykład, w widmie  $^1\text{H}$  NMR polisiloksanu  $\text{MD}_{42}(\text{T}^{\text{Ph}}\text{OH})_5\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (A-14) występują sygnały ( $\delta$ , ppm):  $0,05\text{—}0,25$ , Si- $\text{CH}_3$ ;  $1,65$ , singlet, Si-OH;  $4,68\text{—}4,84$ , multiplet (nałożone kwartety), Si-H;  $7,04\text{—}8,01$ , 2 multiplety protonów grup  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$ . W widmie  $^1\text{H}$  NMR polisiloksanu  $\text{MD}_{42}(\text{T}^{\text{Ph}}\text{M})_5(\text{T}^{\text{Ph}}\text{OH})_5\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (B-15) występują sygnały ( $\delta$ , ppm):  $-0,05\text{—}0,22$ , Si- $\text{CH}_3$ ;  $1,55$ , singlet, Si-OH;  $4,20\text{—}4,94$ , multiplet, Si-H;  $7,68\text{—}7,04$ , 2 multiplety, Si- $\text{C}_6\text{H}_5$ .

W widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR PMFHS obserwuje się sygnały atomów Si pochodzące od jednostek  $\text{D}^{\text{H}}$ ,  $\text{D}$  i  $\text{M}$ . W wid-

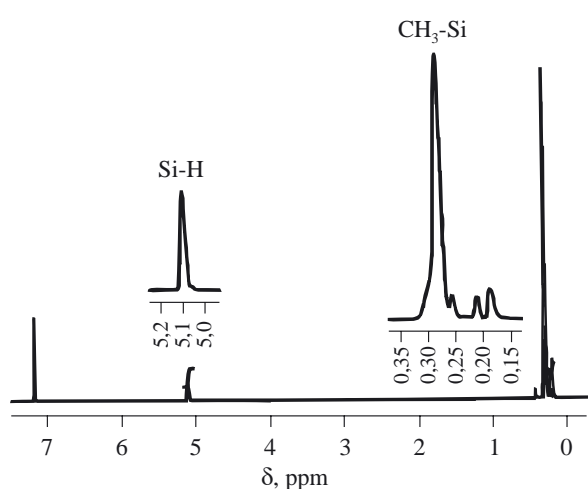
mie  $^{29}\text{Si}$  NMR  $\text{MD}_{42}(\text{T}^{\text{Ph}}\text{OH})_5\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (A-14) sygnały atomów Si grup końcowych M (trzy rodzaje tetrad:  $\text{MDDD}^{\text{H}}$ ,  $\text{MDD}^{\text{H}}\text{D}$ ,  $\text{MD}^{\text{H}}\text{DD}$ ) występują w zakresie  $\delta$  ok. 7,5 ppm, sygnały środkowych atomów krzemu jednostek D w różnych pentadach — w zakresie  $\delta$  od -17,29 do -22,20 ppm. W widmie  $^{29}\text{Si}$  NMR  $\text{MD}_{42}(\text{T}^{\text{Ph}}\text{M})_5(\text{T}^{\text{Ph}}\text{OH})_5\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (B-15) sygnały grup końcowych M (w tetradach) pojawiają się w zakresie  $\delta = 7,56\text{--}10,07$  ppm, sygnały środkowych atomów krzemu jednostek D z odpowiednich pentad są obecne w zakresie  $\delta$  od -17,26 do -22,18 ppm. W widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR polimetylofenylowodorosiloksanów A-14 i B-15 sygnały środkowych atomów krzemu jednostek  $\text{D}^{\text{H}}$  w triadach:  $\text{D}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}$ ,  $\text{DD}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}$  i  $\text{DD}^{\text{H}}\text{D}$  występują w zakresie  $\delta$  od

-35 do -37 ppm, sygnały atomów Si grup  $\text{Si-C}_6\text{H}_5$  — w obszarze  $\delta$  ok. -58 ppm ( $\text{T}^{\text{Ph}}\text{M}$ ) i ok. -79 ppm ( $\text{T}^{\text{Ph}}\text{OH}$ ). Wartości  $\delta = -10,14$  ppm odpowiada sygnał pochodzący od końcowych atomów krzemu zawierających grupę silanolową  $\text{OSiMe}_2\text{OH}$  [37], co świadczy o niecałkowitym „zablokowaniu” końców łańcucha grupami trimetylosiloksanowymi.

Na rysunkach 1—4 przedstawiono, odpowiednio, widma  $^1\text{H}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR liniowego PMHS ( $\text{MD}_{22}\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$ ) (BM-1) i nieznacznie rozgałęzionego PMHS (H-35), który analizowano również metodą GPC ( $M_w = 24\,400$ ,  $M_n = 6790$ ) i przypisano mu strukturę  $(\text{MD}^{\text{H}}_{34}\text{TM})_3$  [14].

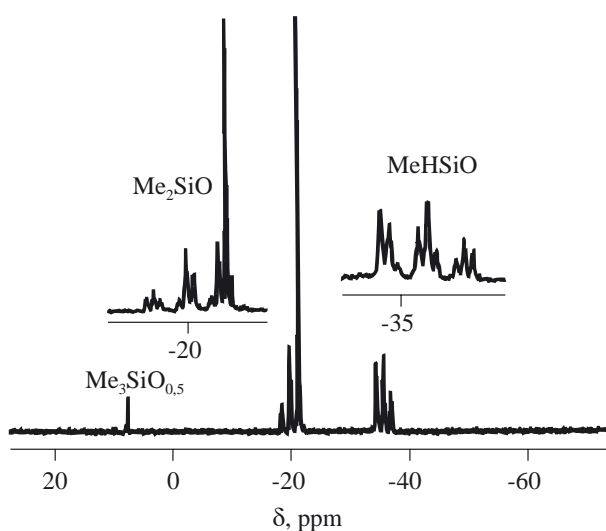
### Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuków silikonowych

Znajomość czasów żelowania ciekłych mieszanin KS jest istotna w celu otrzymania dobrej jakości warstw



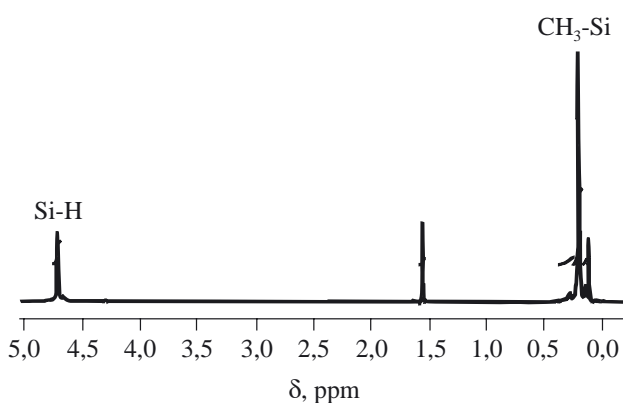
Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR liniowego polimetylowodorosiloksanu o strukturze  $\text{MD}_{22}\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (BM-1)

Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of linear poly(methylhydrosiloxane) of  $\text{MD}_{22}\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (BM-1) structure



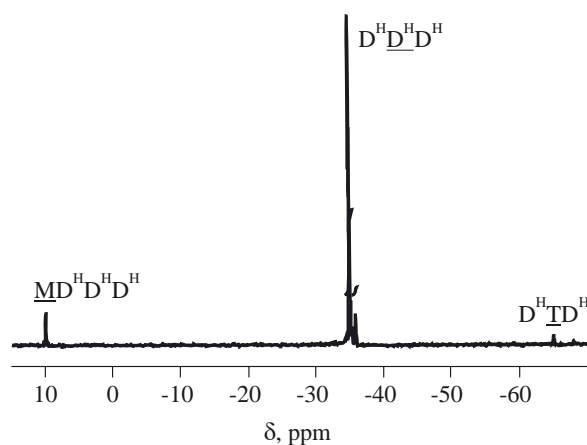
Rys. 2. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR liniowego polimetylowodorosiloksanu o strukturze  $\text{MD}_{22}\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (BM-1)

Fig. 2.  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of linear poly(methylhydrosiloxane) of  $\text{MD}_{22}\text{D}^{\text{H}}_{10}\text{M}$  (BM-1) structure



Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR nieznacznie rozgałęzionego polimetylowodorosiloksanu H-35 (sygnał przy  $\delta = 1,57$  ppm pochodzi od wody zawartej w rozpuszczalniku)

Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of slightly branched poly(methylhydrosiloxane) H-35 (signal at 1.57 ppm relates to water contained in a solvent)

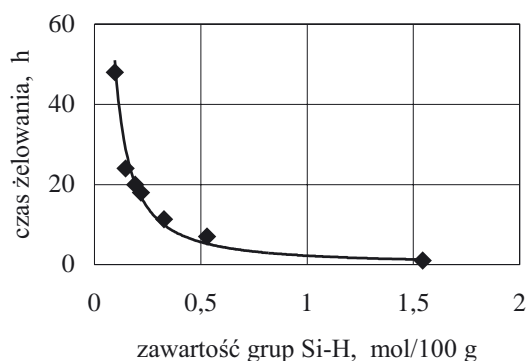


Rys. 4. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR nieznacznie rozgałęzionego polimetylowodorosiloksanu H-35

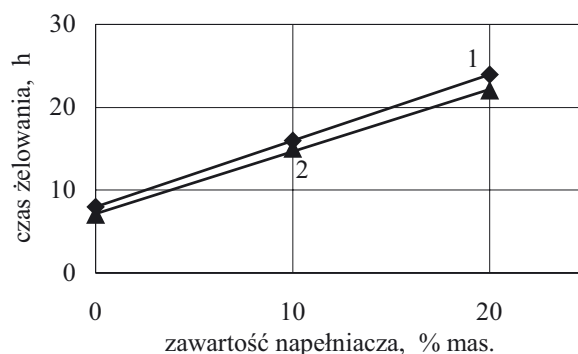
Fig. 4.  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of slightly branched poly(methylhydrosiloxane) H-35

z KS usieciowanych za pomocą PMHS lub PMFHS. Czas żelowania KS powinien wynosić co najmniej 3–5 h; jest on tym dłuższy im mniejsza jest zawartość grup Si-H w sieciującym polisiloksanie (rys. 5), im większa jest zawartość napełniacza (rys. 6), a także im mniejsze jest stężenie katalizatora DBTL w mieszankach KS oraz im większy jest ciężar cząsteczkowy polisiloksanodioli („Polastosilu”). Czasy żelowania badanych przez nas próbek wynosiły na ogół od kilku do kilkunastu godzin, a niekiedy nawet kilkadziesiąt godzin.

Podsumowując wyniki naszych badań właściwości mechanicznych KS stwierdzamy, że wytrzymałość na



Rys. 5. Zależność czasów żelowania (2 % obj. DBTL) „Polastosilu M-2000” od zawartości grup Si-H w PMHS i PMFHS  
Fig. 5. Dependence of gelation time of “Polastosil M-2000” (at 2 vol. % of DBTL) on Si-H groups content in PMHS or PMFHS



Rys. 6. Wpływ zawartości napełniacza („Zeosil 45”) na czasy żelowania kauczuków silikonowych usieciowanych za pomocą PMHS BW-3 w obecności 2 % obj. DBTL: 1 — „Polastosil M-2000”, 2 — „Polastosil M-10 000”

Fig. 6. Dependence of a filler content (“Zeosil 45”) on gelation time of silicone rubber crosslinked with PMHS BW-3, in the presence of 2 vol. % of DBTL: 1 — “Polastosil M-2000”, 2 — “Polastosil M-10 000”

rozciąganie  $R_r$  i wydłużenie względne przy zerwaniu  $\epsilon_r$  wulkanizatów KS zależą od następujących czynników:

- ciężaru cząsteczkowego sieciowanego polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diolu [14],
- rodzaju, ilości i powierzchni właściwej napełniacza,
- ilości katalizatora,
- budowy chemicznej sieciującego polisiloksanu oraz wyjściowego molowego stosunku grup funkcyjnych Si-OH do Si-H.

**T a b e l a 3.** Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) i wydłużenie względne przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) wulkanizatów kauczuku silikonowego otrzymanych w wyniku usieciowania polidimetylosiloksano- $\alpha,\omega$ -diolu („Polastosil M-2000”) polimetylowodorosiloksanami i polimetylofenyloodorosiloksanami wobec 1 % obj. lub 2 % obj. katalizatora DBTL w temperaturze pokojowej

**T a b l e 3.** Tensile strength ( $R_r$ ) and elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of silicone rubber vulcanizates obtained by crosslinking of poly(dimethylsiloxane- $\alpha,\omega$ -diols) (Polastosil M-2000) with poly(methylhydrosiloxane)s or poly(methylphenylhydrosiloxane)s in the presence of 1 or 2 vol. % of DBTL catalyst at room temperature

Czynnik sieciujący	Właściwości mechaniczne	Sieciowany układ („Polastosil M-2000” + „napełniacz”)					
		M-2000	M-2000 + 10 % mas. Z-45	M-2000 + 20 % mas. Z-45	M-2000 + 10 % mas. S-310	M-2000 + 10 % mas. CaCO <sub>3</sub>	M-2000 + 20 % mas. CaCO <sub>3</sub>
BM-1	$R_r$ , MPa	0,44	0,62	1,28	0,74	0,62	0,74
	$\epsilon_r$ , %	101	53	65	253	134	171
BM-2	$R_r$ , MPa	0,31	0,44	1,04	0,82	0,65	0,67
	$\epsilon_r$ , %	172	53	82	287	182	192
BM-3	$R_r$ , MPa	0,46	—	—	—	—	—
	$\epsilon_r$ , %	114	—	—	—	—	—
BW-3	$R_r$ , MPa	0,40	0,58	1,31	0,62	0,71	0,74
	$\epsilon_r$ , %	114	50	65	282	151	176
H-35	$R_r$ , MPa	0,41	0,62	1,34 <sup>*)</sup>	0,87	0,55 <sup>*)</sup>	0,64
	$\epsilon_r$ , %	93	55	92 <sup>*)</sup>	311	127 <sup>*)</sup>	165
A-14	$R_r$ , MPa	0,62	0,75	1,37	1,30	0,78	0,82
	$\epsilon_r$ , %	143	49	51	171	138	149
B-15	$R_r$ , MPa	0,65	0,67	1,31	1,16	0,62	0,83
	$\epsilon_r$ , %	171	37	70	195	132	154

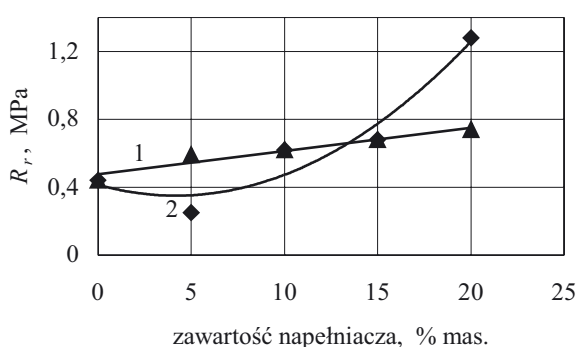
<sup>\*)</sup> Użyto 1 % obj. DBTL zamiast 2 % obj.



Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych KS otrzymanych z „Polastosilu 2000” zawiera tabela 3 oraz rys. 7—10. Wyniki te zostaną omówione w dalszym tekście, przy czym uwzględniamy przede wszystkim wpływ napelniacza i budowy związków sieciujących.

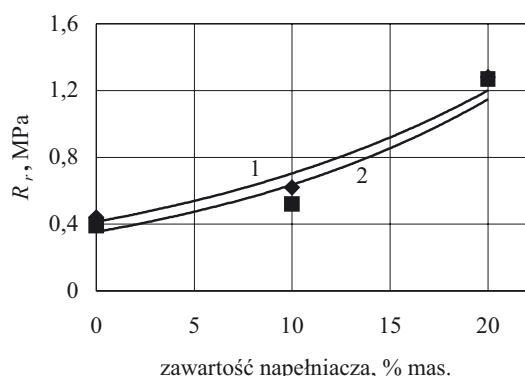
Wpływ napelniaczy przedstawia się następująco:

— Dodatek 10 % mas. krzemionki „Zeosil 45” do usieciowanych wulkanizatów „Polastosilu M-2000” powoduje tylko niewielki wzrost wartości  $R_r$  (o ok. 20—50 %) i znaczne zmniejszenie wartości  $\epsilon_r$  (o ok. 40—120 %) w stosunku do wulkanizatów niezawierających napelniaczy. Wprowadzenie 20 % mas. „Zeosilu 45” wywołuje największy wzrost wartości  $R_r$  [do 1,28—1,37



Rys. 7. Wpływ rodzaju i zawartości napelniacza na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) kauczuku silikonowego „Polastosil M-2000” usieciowanego za pomocą BM-1 (2 % obj. DBTL): 1 — węglan wapnia, 2 — „Zeosil 45”

Fig. 7. Dependence of a filler content on tensile strength ( $R_r$ ) of silicone rubber “Polastosil M-2000” crosslinked with BM-1, in the presence of 2 vol. % of DBTL: 1 — calcium carbonate, 2 — “Zeosil 45”

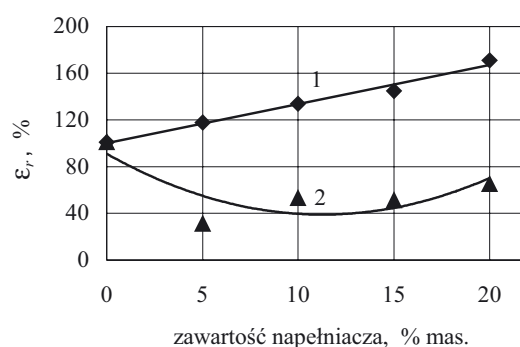


Rys. 8. Wpływ zawartości napelniacza „Zeosilu 45” na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) wulkanizatów „Polastosilu M-2000” (krzywa 1) usieciowanego za pomocą PMHS BW-3 oraz „Polastosilu M-10 000” (krzywa 2) usieciowanego za pomocą PMFHS BM-2; sieciowanie wobec 2 % obj. DBTL

Fig. 8. Dependence of a filler content (“Zeosil 45”) on tensile strength ( $R_r$ ) of “Polastosil M-2000” vulcanizate (curve 1) crosslinked with PMHS BW-3, and of “Polastosil M-10 000” vulcanizate (curve 2) crosslinked with PMFHS BM-2; crosslinking in the presence of 2 vol. % of DBTL

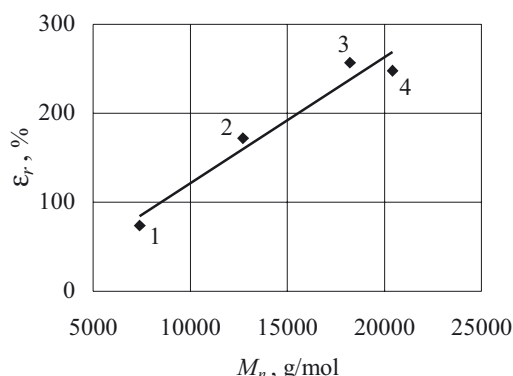
MPa, z wyjątkiem próbki usieciowanej BM-2 (1,04 MPa)] i zmniejszenie wartości  $\epsilon_r$  o 65—92 % w stosunku do nienapelnionych wulkanizatów „Polastosilu M-2000” (por. tabela 3). Podobny wpływ zaobserwowaliśmy w przypadku wulkanizatów „Polastosilu M-10 000”.

— Obecność 10 % mas.  $\text{CaCO}_3$  powoduje podobne wzmocnienie (wzrost wartości  $R_r$ ) wulkanizatów „Polastosilu M-2000” jak dodatek 10 % mas. „Zeosilu 45” oraz niemal zawsze zwiększa wydłużenie względne przy zerwaniu  $\epsilon_r$  (o ok. 10—27 %), a tylko w dwu przypadkach (sieciowanie za pomocą A-14 i B-15) następuje zmniejszenie  $\epsilon_r$ . Wprowadzenie 20 % mas.  $\text{CaCO}_3$  wywołuje tylko niewielkie dalsze wzmocnienie wulkaniza-



Rys. 9. Wpływ rodzaju i zawartości napelniacza na wydłużenie względne ( $\epsilon_r$ ) kauczuku silikonowego „Polastosil M-2000” usieciowanego za pomocą PMHS BM-1 (2 % obj. DBTL): 1 — węglan wapnia, 2 — „Zeosil 45”

Fig. 9. Dependence of a filler content on relative elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of silicone rubber “Polastosil M-2000” crosslinked with PMHS BM-1 (2 vol. % of DBTL): 1 — calcium carbonate, 2 — “Zeosil 45”



Rys. 10. Zależność wydłużenia względnego ( $\epsilon_r$ ) od ciężaru cząsteczkowego ( $M_n$ ) kauczuków silikonowych usieciowanych za pomocą PMFHS BM-2 w obecności 2 % obj. DBTL; „Polastosil”: 1 — M-700, 2 — M-2000, 3 — M-10 000, 4 — M-14 000

Fig. 10. Dependence of on relative elongation at break ( $\epsilon_r$ ) on molecular weight ( $M_n$ ) of silicone rubber crosslinked with PMFHS BM-2, in the presence of 2 vol. % of DBTL; “Polastosil”: 1 — M-700, 2 — M-2000, 3 — M-10 000, 4 — M-14 000



tów „Polastosilu M-2000” w porównaniu z 10-proc. dodatkiem  $\text{CaCO}_3$ , ale jest przyczyną wyraźnego dalszego wzrostu  $\varepsilon_r$  (por. tabela 3). W przypadku wulkanizatów „Polastosilu M-10 000” obserwowaliśmy na ogół pod wpływem 20 %  $\text{CaCO}_3$  duży, 20–50-proc. wzrost  $R_r$  oraz 63–87-proc. zwiększenie  $\varepsilon_r$ ; tylko w odniesieniu do sieciowania za pomocą B-15 brak było zmiany  $\varepsilon_r$ , a w odniesieniu do sieciowania wobec BM-2 następował spadek wartości  $\varepsilon_r$  o 47 % (z 257 % do 210 %) w stosunku do próbek niezawierających napełniaczy.

— Badania wytrzymałości próbek „Polastosilu M-10 000” zawierających mieszaninę napełniaczy, mianowicie po 10 % mas. „Zeosilu 45” i 10 % mas.  $\text{CaCO}_3$ , wykazały, że następuje jedynie niewielki (o 10–20 %) wzrost wartości  $R_r$  i jednocześnie bardzo znaczne (o 37–114 %) zmniejszenie wartości  $\varepsilon_r$  w stosunku do próbek zawierających 20 % mas.  $\text{CaCO}_3$  oraz ok. 35-proc. spadek wartości  $R_r$  w połączeniu z podobnymi wartościami  $\varepsilon_r$ , jak w przypadku użycia 20 % mas. „Zeosilu 45”. Zatem „mieszany” skład napełniaczy wydaje się mało korzystny.

— Największymi wartościami  $\varepsilon_r$  (171–311 %) charakteryzowały się wulkanizaty „Polastosilu M-2000” zawierające 10 % mas. „Sipernatu 310”. Miały one również największą wytrzymałość na rozciąganie  $R_r$  spośród wszystkich wulkanizatów zawierających po 10 % mas. różnych napełniaczy (tabela 3).

Z przedstawionych w tym artykule wyników badań szczególną uwagę pragniemy też zwrócić na porównanie wpływu struktury — liniowej lub rozgałęzionej — zastosowanych poli(metylo, fenylo)wodorosiloksanów na właściwości mechaniczne wulkanizatów KS. Największe wartości  $R_r$  i  $\varepsilon_r$  otrzymaliśmy w przypadku rozgałęzionych polimetylofenylo-wodorosiloksanów A-14 i B-15 oraz rozgałęzionych polimetylowodorosiloksanów H-35 i BM-2 (tabela 3).

#### Wpływ budowy czynników sieciujących na czas żelowania i właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów

Jak wynika z rys. 5, czas żelowania KS przedłuża się wraz ze spadkiem zawartości grup Si-H w użytych środkach sieciujących, a więc zależy od mikrostruktury ich łańcucha siloksanowego. Wiąże się to ze zmniejszeniem się reaktywności wiązań Si-H, która jest większa w sekwencjach łańcucha zawierających sąsiadujące ze sobą mery  $\text{D}^{\text{H}}$ , czyli triadach  $\text{D}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}$  i  $\text{DD}^{\text{H}}\text{D}^{\text{H}}$ , niż w triadach  $\text{DD}^{\text{H}}\text{D}$ , w których pojedyncze mery  $\text{D}^{\text{H}}$  sąsiadują z merami D. Zmniejszenie reaktywności grup Si-H wynika prawdopodobnie z większej zawady przestrzennej, jak również z oddziaływań elektronowych dodatkowych grup metylowych w merach D. Największą reaktywność w reakcjach sieciowania polidimetylosiloksanu- $\alpha,\omega$ -dioli wykazywał PMHS H-35 o strukturze nieznacznie rozgałęzionej, zawierający wyłącznie reaktywne mery  $\text{D}^{\text{H}}$  (i końcowe ugrupowania M).

Ciężary cząsteczkowe (wartości obliczone w odniesieniu do założonego składu chemicznego) zastosowanych przez nas PMHS i PMFHS mieściły się w przedziale 2200–7900 (tabela 2) i nie zauważyliśmy ich wpływu na właściwości mechaniczne wulkanizatów KS. Natomiast istotny wpływ na wartości  $R_r$  i  $\varepsilon_r$  wulkanizatów wywiera (jak to wynika z rys. 10) ciężar cząsteczkowy polidimetylosiloksanu- $\alpha,\omega$ -dioli.

#### WNIOSKI

— Czas żelowania kauczuków silikonowych przedłuża się wraz ze spadkiem zawartości grup Si-H w użytych jako czynniki sieciujące poli(metylo, fenylo)wodorosiloksanach. Zbyt duża zawartość grup Si-H powoduje szybki wzrost lepkości układu sieciującego, a w przypadku grubszych warstw — powstawanie wulkanizatów mikroporowatych. Czas żelowania KS przedłuża się też wraz ze zwiększaniem zawartości napełniacza i ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego wyjściowego „Polastosilu”. Zwiększenie zawartości katalizatora w stosunku do masy kauczuku powoduje natomiast skrócenie czasu żelowania.

— Na właściwości mechaniczne wulkanizatów KS znaczny wpływ wywiera ciężar cząsteczkowy wyjściowego polidimetylosiloksanodioli, podczas gdy, praktycznie biorąc, nie zależą one od ciężaru cząsteczkowego czynnika sieciującego.

— Napełniacz o bardzo dużej powierzchni właściwej („Sipernat 310”) przyczynia się do istotnego zwiększenia wartości  $R_r$  i  $\varepsilon_r$  w porównaniu z pozostałymi napełniaczami.

— Zastosowanie napełniacza niewzmacniającego (węglanu wapnia) pozwala na otrzymanie kauczuków o dość dużym wydłużeniu względnym (>200 %), podczas gdy napełniacz wzmacniający (krzemionka koloidalna „Zeosil 45”) powoduje wprawdzie zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, lecz towarzyszy temu spadek  $\varepsilon_r$ .

— Zastosowanie PMHS i PMFHS do sieciowania polidimetylosiloksanodioli pozwala na otrzymanie litych kauczuków silikonowych wyłącznie w cienkich warstwach (grubości kilku mm), w grubszych bowiem warstwach lub blokach powstają kauczuki mikroporowate o mniejszej gęstości.

*Autorzy serdecznie dziękują Panu Jarosławowi Kaniewskiemu, przedstawicielowi firm Degussa (Niemcy) i ETC Plus SA (Ostrowiec Świętokrzyski), za udostępnienie próbki krzemionki „Sipernat 310” oraz Pani dr inż. Annie Liszewskiej za wykonanie oznaczeń powierzchni właściwej i rozkładu wymiarów cząstek węglanu wapnia.*

#### LITERATURA

1. Rościszewski P.: „Zastosowanie silikonów”, WNT, Warszawa 1964.

2. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony, właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
3. Peter J., Kniege W.: „Properties of Silicone Rubber” w pracy zbiorowej „Chemistry and Technology of Silicones” (red. Noll W.), Academic Press, Nowy Jork—Londyn 1968, str. 494—530.
4. Karlin A. V., Reikhsfeld V. O., Kagan E. G., Lobkov V. D., Yuzhelevskii Y. A., Grintsevich I. G.: w pracy zbiorowej „Khimia i tekhnologia kremniejorganicheskich elastomerov” (red. Reikhsfeld V. O.), wyd. Khimiia, Leningrad 1973.
5. Dolgov O. N., Voronkov M. G., Grinblat N. P.: „Kremniorganicheskie zhidkie kauczuki i materialy na ikh osnove”, Leningrad 1975.
6. Klosowski J. M.: „Sealants in Construction”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1989, str. 265—297.
7. Maciejewski J.: „Silikony w przemyśle spożywczym”, WNT, Warszawa 1969.
8. Bontems S. L., Stein J., Zumburum M. A.: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 1994, **31**, 2697.
9. Arkles B.: *Chemtech* 1983, **13**, 542.
10. Mazurek M.: „Polimery krzemoorganiczne” w pracy zbiorowej „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), tom II, str. 322—347.
11. Schätz M.: „Silikonowy kauczuk”, Leningrad 1975, str. 41.
12. Freeman G. G.: „Silicones”, Londyn 1962, str. 70.
13. Watt J.: *Chem. Brit.* 1970, **6**, 521.
14. Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 586.
15. Kunio I., Masayuki I.: „Development and Application of Silicone Materials for Electrical and Electronic Applications” w pracy zbiorowej „Progress in Organosilicon Chemistry” (red. Marciniak B., Chojnowski J.), Gordon and Breach Publ., 1995, str. 523—538.
16. ABCR — Catalog, 1994—1995, Research Chemicals, str. 14.
17. Pujol J. M., Frances J. M., Letoffe M.: „Condensation Vulcanizing Silicone Elastomers — An Overview of Research and Development” w [15], str. 503—522.
18. Mark J. E.: *Rubber Chem. Techn.* 1998, **71**, 906.
19. Pu Z., Mark J. E.: *Polymer Prepr.* 1995, **36**, nr 2, 1045.
20. Pu Z., Mark J. E.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 138.
21. Viers B. D., Mark J. E.: *Polym. Prepr.* 1995, **36**, nr 2, 354.
22. Gao W., Wang Q., Yang S., Deng X., Xie Z.: *Gaofenzi Xuebao* 2000, **1**, 1; *CA* 2000, **132**, 309 559.
23. Koszelew F. E., Korniew A. E., Klimow N. S.: „Ogólna technologia gumy”, WNT, Warszawa 1972.
24. Wang X.: *Youjigui Caillio* 2001, **15**, 27; *CA* 2002, **136**, 87 085.
25. *Pat. USA* 6 075 087 (2000); *wg CA* 2000, **133**, 31 393.
26. Zhao S., Peng S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 3123.
27. Hardman B., Torkelson A.: rozdz. „Silicones” w „Encyclopedia od Science and Engineering”, II wyd., t. 15., Wiley & Sons, Nowy Jork 1989, str. 271—289.
28. Patel M., Swain A. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 539.
29. Schulze Nahrup J., Gao Z. M., Mark J. E., Sakr A.: *Intern. J. Pharm.* 2004, **270**, 199.
30. Gao Z. M., Schulze Nahrup J., Mark J. E., Sakr A.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2004, **90**, 483.
31. White J. W.: „Recent Achievements in Industrial Silicon Polymer Science” w [15], str. 363—386.
32. McCarthy D. W., Mark J. E.: *Rubber Chem. Techn.* 1998, **71**, 906.
33. Lower L. D., Klosowski K. M.: w pracy zbiorowej „Silicones Adhesives and Sealants. Handbook of Adhesive Technology” (red. Pizzi A., Mittal K. I.), Marcel Dekker Inc., Nowy Jork—Bazylea—Hong Kong 1989, str. 521—529.
34. *Pat. jap.* 2001/113 54776; *wg CA* 2002, **136**, 58 535.
35. *Pat. pol.* 165 436 (1994); *wg CA* 1997, **126**, 9220.
36. Bontems S. L., Stein J., Zumburum M. A.: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 1994, **31**, 2697.
37. Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 462.

Otrzymano 7 IX 2004 r.

Wersja skorygowana 18 VII 2005 r.