

聚二甲基硅氧烷与聚甲基(苯基)硅氧烷嵌段共聚物的分子运动*

张 贤 漆宗能**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用振簧法在 -150°C 至 100°C 温度范围内测定了聚二甲基硅氧烷和聚甲基(苯基)硅氧烷嵌段共聚物及与其组份相同的共混物的动态力学温度谱。在研究的温度范围内嵌段共聚和共混试样都有两个内耗峰、分别为橡胶相和树脂相的玻璃化转变 T_g^1 和 T_g^2 。嵌段共聚或共混对 T_g^1 和 T_g^2 峰位置的影响较小。用归一化作图法比较了 T_g^1 和 T_g^2 内耗峰的形状,发现嵌段共聚的 T_g^1 峰较共混者宽,而 T_g^2 峰较共混者为窄,并从第二组份对分子运动影响的观点对此现象作了解释。研究了橡胶链段长度对嵌段共聚物 T_g^1 位置和峰形影响的规律。估算出聚二甲基硅氧烷玻璃化转变运动单元的链段长度 $(\text{Si}-\text{O})_n$, n 大约是80。

有关嵌段聚二甲基硅氧烷的分子运动已有不少文献报导。A. Noshay等^[1,2]用扭转模量法研究了聚二甲基硅氧烷与聚砜及与聚 α -甲基苯乙烯嵌段共聚物的分子运动; H. A. Vanghn^[3]和 R. P. Kambour^[4]研究了聚二甲基硅氧烷与双酚A型聚碳酸酯嵌段共聚物的分子运动。上述研究表明: 此类嵌段共聚物有两个转变区,说明它们是分相的。在 -120°C 附近的低温转变是聚二甲基硅氧烷的玻璃化转变,其转变温度基本上不受嵌段共聚的影响,只有当聚二甲基硅氧烷的分子量较低时才稍微移向高温。而嵌段共聚物的第二组份的玻璃化温度,由于聚二甲基硅氧烷的增塑效应,则明显地移向低温。

我们用振簧法在 -150°C 至 100°C 温度范围内测定了一系列不同分子量的聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)与聚甲基(苯基)硅氧烷(硅树脂)嵌段共聚物以及有相同组成共混物的动态力学温度谱,发现嵌段或共混对橡胶链段的玻璃化转变温度 T_g^1 基本上没有影响,而对树脂链段的玻璃化转变温度 T_g^2 则略为降低;嵌段和共混可使硅橡胶和硅树脂的玻璃化转变内耗峰形状产生有规律的变化。文献报导的硅橡胶嵌段共聚物,第二组份的化学结构与硅橡胶大不相同,因此第二组份的加入较大地改变了分子内和分子间的相互作用,对内耗峰的位置和形状影响也较大。我们所用的硅橡胶与硅树脂嵌段共聚物,两组份的化学结构基本相同,第二组份的加入对分子内和分子间的相互作用改变较小。

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年12月8日收到。

** 张汤敏同志参加部份工作。

实 验 部 分

试样

所有嵌段共聚和共混试样系由本所五室四组制备^[5], 有如下几种:

硅羟基封头的聚二甲基硅氧烷(硅橡胶), 为北京化工二厂产品, 用粘度法测定其平均分子量 \bar{M}_n , 分别为 5,900、25,000、100,000 和 190,000 四种。甲基(苯基)硅树脂: 将甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷和苯基三氯硅烷按一定比例在甲苯-水混合溶剂中共水解缩聚而得。改变三者比例以改变硅树脂的 R/Si (R 是氯硅烷中硅原子上的取代基), 从而得到不同交联度的硅树脂。聚二甲基硅氧烷 R/Si = 2, 为线型硅橡胶; 聚甲基三氯硅烷 R/Si = 1, 为交联硅树脂。本工作所用的硅树脂其 R/Si 为 1.5 和 1.3 两种。共混试样: 将羟基封头的聚二甲基硅氧烷 ($\bar{M}_n = 25,000$) 与 R/Si = 1.3 的硅树脂按表 1 配比用双辊混炼机在 70°—80°C 热辊而成。嵌段共聚物: 按表 1 配比, 将甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷及苯基三氯硅烷的甲苯溶液滴入搅拌着的羟基封头的聚二甲基硅氧烷的甲苯-水混合液中共水解缩合而成。

表 1 试样组成

试 样	树 脂 结 构			R/Si	聚二甲基硅 氧烷用量 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ (克分子))
	氯硅烷用量(克分子)				
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	CH_3SiCl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$		
硅橡胶	0	0	0	2	1.0
硅树脂	0.78	0.62	0.60	1.3	0
硅树脂	0.90	0.10	1.0	1.5	0
硅橡胶-硅树脂 嵌段共聚物	0.78	0.62	0.60	1.3	0.8
硅橡胶-硅树 脂共混物	0.78	0.62	0.60	1.3	0.8

测试方法

将表 1 所列各种试样原料在压模中于 160°C 左右热压成型, 再切割成 20 × 5 × 0.4 毫米的薄片状试样。用振簧法^[6]在 -150°C 至 100°C 温度范围内测定其动态力学温度谱。

实验结果及讨论

嵌段和共混对橡胶相玻璃化温度 (T_g) 及树脂相玻璃化温度 (T_g) 的影响

图 1 为表 1 所列试样的内耗 (Q^{-1}) ~ 温度 (T) 谱。结果表明: 试样 1 (硅橡胶) 在 -104°C 有一个很尖锐的内耗峰, 是聚二甲基硅氧烷的玻璃化转变 (T_g), 此值与文献报导相近。试样 2 和试样 3 是 R/Si = 1.3 和 R/Si = 1.5 的硅树脂, 由图 1 可知它们分别在 62°C 和 30°C 有一个较大的内耗峰, 从松弛强度来判断应为硅树脂的玻璃化转变 (T_g)。这两种硅树脂的结构相同, 只是试样 2 的交联度略大于试样 3 (R/Si 小即交联度大), 结果试样 2 的 T_g 升高了 32°C, 可见交联度对硅树脂的 T_g 影响较大。

图 1 还指出嵌段和共混试样在测试温度范围内都有两个内耗峰, 它们分别对应于橡胶相和树脂相的玻璃化转变。图 1 的结果说明嵌段或共混基本上不影响其橡胶相的 T_g 。

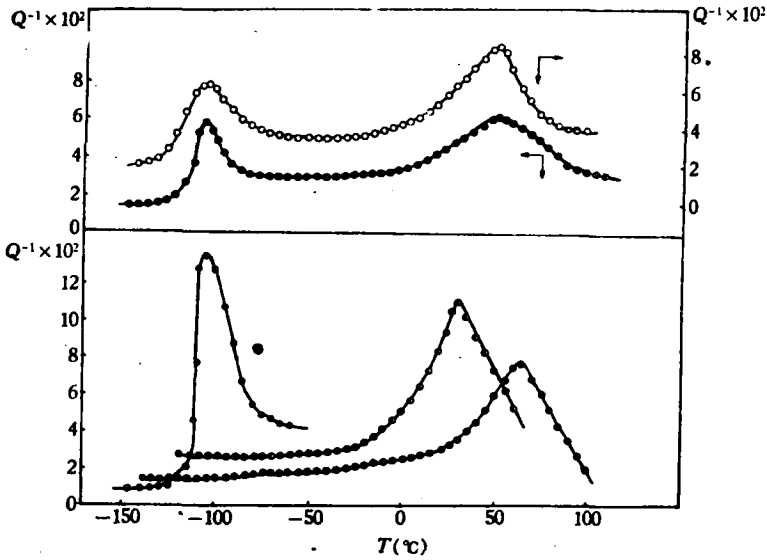


图 1

- 聚二甲硅氧烷 ($\bar{M}_n = 25,000$) —●— 聚甲基(苯基)硅氧烷 ($R/Si = 1.3$)
 —●— 甲基(苯基)硅氧烷 ($R/Si = 1.5$) —○— 嵌段共聚物
 —●— 共混物的动态力学温度谱

这和文献上报导具有不同嵌段结构的硅橡胶嵌段共聚物其不同化学结构的第二组份对硅橡胶的 T_g 没有明显影响的结果相似。由于硅橡胶的 T_g 远低于第二组份(硅树脂)的 T_g ，所以在 T_g 温度范围内第二组份链段的运动完全被冻结，它对硅橡胶分子运动的影响不大，因此虽然第二组份的化学结构各不相同，它们对硅橡胶的 T_g 都没有多大影响。

图 1 中高温内耗峰是树脂相的玻璃化温度 T_g 。由图 1 可知嵌段与共混的 T_g 基本相同，但都低于有相同 R/Si 的硅树脂(试样 2)的 T_g ，这说明不论是嵌段还是共混，橡胶相对树脂相都有增塑作用。由于硅树脂的 T_g 远高于硅橡胶的 T_g ，因此在硅树脂 T_g 温度范围内硅橡胶的分子链段能自由运动，对硅树脂有增塑作用，使硅树脂的 T_g 约降低 10°C 。文献报导的硅橡胶嵌段共聚物其第二组份与硅橡胶的化学结构大不相同，硅橡胶对第二组份的增塑作用更为明显。如硅橡胶与聚砜^[1]，硅橡胶与聚 α -甲基苯乙烯^[2] 的嵌段共聚物，其树脂相的 T_g 分别下降 30°C 和 40°C 。

硅橡胶链段长度对嵌段共聚物转变温度的影响

为了研究硅橡胶链段长度对嵌段共聚物分子运动的影响，测定了不同硅橡胶分子量 (\bar{M}_n) 的一组嵌段共聚物试样的内耗温度谱。表 2 所列为嵌段共聚物各转变峰的温度。

由表 2 可知：硅树脂的 T_g 与硅橡胶链段的长度无关，也就是说在研究的分子量范围内，橡胶相对树脂相的增塑作用不依赖于橡胶相的链段长度，而表 2 的结果却说明橡胶相的 T_g 则随硅橡胶链段分子量的降低略为移向高温。对碳链高聚物而言，玻璃化转变是主链大约 50—100 个 C—C 键链段的运动，当嵌段长度小于其运动链段的长度时，运动链段的活性受到阻碍，故使 T_g 升高。根据表 2 结果，当硅橡胶链段的 \bar{M}_n 低于 5,900 或 25,000 时 T_g 有较显著的升高。以 $\bar{M}_n = 5,900$ 为例，相应的聚合度大约为 80，由此可

大致估计出硅橡胶运动单元链段的长度大约为 80 个 Si—O 键, 这结果与图 4 结果能相互对照。

表 2 硅橡胶的 \bar{M}_n 对嵌段共聚物 T_g' 和 T_g'' 的影响

硅橡胶 \bar{M}_n	$T_g'(\text{°C})$	$T_g''(\text{°C})$
5,900	-104(370)*	50(110)
25,000	-104(380)	52(110)
100,000	-114(340)	50(100)
190,000	-112(300)	50(100)

* () 内数字为内耗峰对应的频率(赫)

嵌段和共混对 T_g' 和 T_g'' 内耗峰形状的影响

由图 1 可知, 嵌段和共混对 T_g' 和 T_g'' 内耗峰形有较大的影响。为了进一步比较峰形, 我们将各内耗峰用归一化作图法处理。M. E. Baird 等^[7]曾用归一化作图法讨论过硅橡胶的介电松弛, 结果说明: 加入 SiO_2 填料后使硅橡胶介电损耗的归一化曲线明显变宽, 这是因为在 SiO_2 质点附近的硅橡胶链段的运动受到了影响; 加有 SiO_2 的试样放置后由于 SiO_2 聚集成较大颗粒, 使两相相互作用减小, 归一化曲线变窄; 放置后的试样经超声振动后曲线再度变宽, 是由于 SiO_2 聚集体被打碎。关于填料 SiO_2 聚集成较大颗粒以及聚集体被打碎的解释都得到了电子显微镜的证实。这说明归一化曲线的形状能反映两相相互作用的大小。

图 2 是图 1 中硅橡胶 T_g' 内耗峰的归一化图。如图 2 所示, 嵌段共聚物的 T_g' 峰形比纯硅橡胶的宽得多, 而共混试样的峰形比嵌段试样的窄而与纯硅橡胶的相接近。可见对所研究的体系而言, 嵌段共聚与共混间的差异不是转变峰位置 (T_g) 的移动, 而是 T_g 转变内耗峰形的变化。

由于硅橡胶与硅树脂的化学结构基本相同, 对橡胶相而言, 第二组份树脂相的引入,

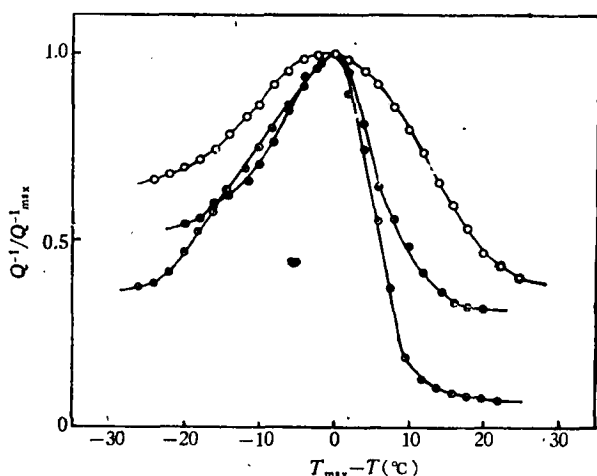


图 2 嵌段共聚和共混对 T_g' 内耗峰归一化图的影响

—○— 嵌段共聚 —●— 共混 —○— 硅橡胶

对分子内和分子间的相互作用改变不大, 因此嵌段和共混对 T_g' 内耗峰位置的移动不明显, 只有归一化作图法才能反映两相间较弱的相互作用。

图 3 是图 1 中硅树脂 T_g' 转变内耗峰的归一化图。与图 2 的规律相反, 共混试样比纯硅树脂和嵌段共聚的归一化曲线都宽。和图 2 比较还可看出: 相对于纯聚合物而言, 嵌段共聚和共混都使 T_g' 和 T_g'' 内耗峰变宽, 但嵌段共聚和共混使 T_g' 和 T_g'' 内耗峰变宽的规律相反: 对 T_g' 内耗峰而言嵌段共聚较共混试样宽; 对 T_g'' 内耗峰而言则共混试样较嵌段试样宽。我们认为: 原因是在 T_g' 转变温度范围内, 相对于硅橡胶的分子运动而言, 第二组份硅树脂是不能运动的刚性链段, 它与硅橡胶链段以嵌段共聚的方式化学结合, 对硅橡胶链段分子运动的影响较共混方式强; 反之在 T_g'' 转变温度范围内, 相对于硅树脂的分子运动而言, 第二组份硅橡胶则是能自由运动的柔性链段, 因此它对硅树脂分子运动的

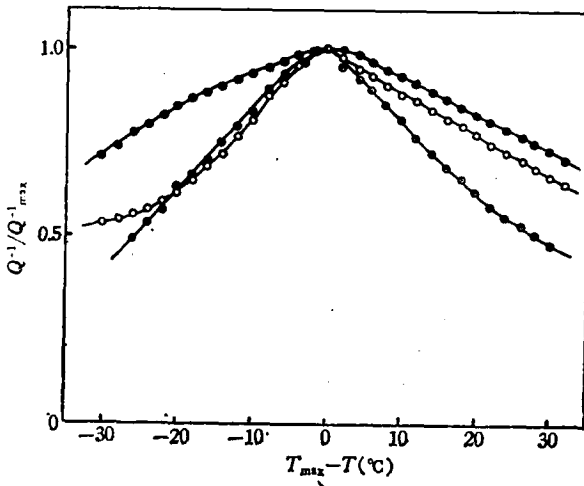


图 3 嵌段和共混对 T_g' 内耗峰归一化图形的影响

—○— 嵌段共聚 —●— 共混 —⊙— 硅树脂

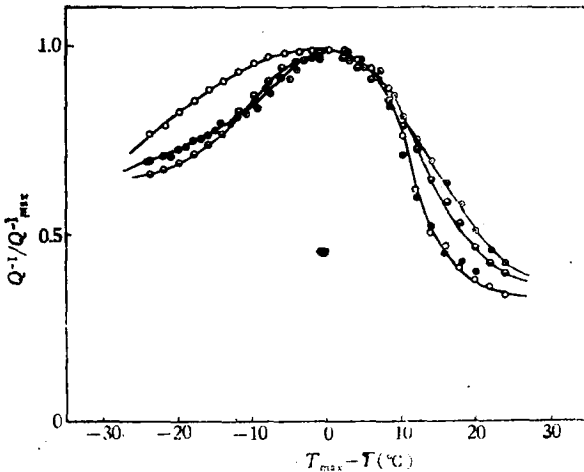


图 4 硅橡胶分子量 \bar{M}_n 对嵌段共聚物 T_g' 内耗峰形的影响

—○— $\bar{M}_n = 5,900$ —⊙— $\bar{M}_n = 25,000$ —●— $\bar{M}_n = 100,000$ —⊙— $\bar{M}_n = 190,000$

影响规律正好相反。这一现象如有普遍意义,则有可能用于嵌段共聚和共混的表征。

硅橡胶分子量对嵌段共聚物 T_g' 内耗峰形状的影响

图 4 是硅橡胶分子量 \bar{M}_n 对嵌段共聚物 T_g' 内耗峰归一化图的影响。由图 4 可知: 当 $\bar{M}_n = 5,900$ 时 T_g' 峰在高温部分显著变宽,而当 $\bar{M}_n > 5,900$, 从 25,000 增加到 19,0000 时对峰宽基本上没有什么影响。因此图 4 的结果说明当硅橡胶嵌段长度小于 5,900 时,对嵌段共聚物 T_g' 分子运动有较显著的阻碍,这结果与表 2 结果符合,再一次说明聚二甲基硅氧烷的玻璃化转变其运动链段大约是 80 个 Si—O 键。

图 4 中 $T_{\max} - T > 0$ 时归一化曲线没有上述规律性的原因是由于在此温度区域树脂链段和橡胶链段的分子运动都处于冻结状态之故,因此在讨论 T_g' 内耗峰形时应以 $T_{\max} - T < 0$ 为准。

致谢: 本工作所用嵌段共聚和共混试样是由本所五室四组张兴华,王天用等同志制备的。

参 考 文 献

- [1] Noshay, A., et al., *Polymer Preprints*, 12, 247 (1971).
- [2] Noshay, A., et al., *Polymer Preprints*, 13, 292 (1972).
- [3] Vanghn, H. A., *J. Polymer Sci.*, B7, 569 (1969).
- [4] Kambour, R. P., *J. Polymer Sci.*, B7, 573 (1969).
- [5] 张兴华等, 高分子通讯, 1978 (1), 25.
- [6] 漆宗能、李远航, 中国科学技术大学学报, 1 (2), 261 (1965).
- [7] Baird, M. E., et al., *Polymer*, 12, 802 (1974).

THE MOLECULAR MOTION OF POLYDIMETHYLSILOXANE POLYMETHYL PHENYL SILOXANE BLOCK COPOLYMER

Zhang Xian and Qi Zong-neng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The temperature spectra of the dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane-polymethyl phenylsiloxane block copolymers with different block length of polydimethylsiloxane and polyblend which has the same chemical composition as block copolymer, were determined over a temperature rang from -150° to 100°C by using the vibrating reed method in audio frequencies. The influence of the block length, block copolymer and polyblend on the shape of the loss peaks are discussed.