

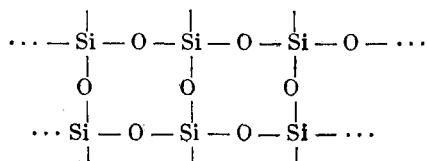
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ**

**I. ОТВЕРЖДЕНИЕ СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ГИДРОЛИЗОМ  
И КОНДЕНСАЦИЕЙ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА.**

***A. A. Tager, A. P. Бочкарёва, Н. М. Дворецкая***

Основной функциональной группой, определяющей процессы поликонденсации кремнийорганических веществ и ведущей к образованию силоксанных связей, является гидроксильная группа. Однако в практике кремнийорганические полимеры получают не из изолированных силанолов, силандиолов или силантриолов, а из соединений общей формулы  $R_nSiX_{4-n}$ , где X — в большинстве случаев атом хлора или группа OR, причем R — любой алкильный или арильный радикал [1, 2]. Таким образом, исходными веществами для получения кремнийорганических полимеров служат алкил- или арилхлорсиланы различной степени замещения и эфиры ортокремневой кислоты общей формулы  $Si(OR)_4$  (и их арил- или алкилзамещенные). Эти вещества легко гидролизуются, и образующиеся при гидролизе группы OH вступают в реакцию поликонденсации с образованием силоксанных связей [1, 2]. Строение конечных продуктов конденсации зависит от степени замещения начальных продуктов гидролиза. Если исходное вещество бифункционально, то получаются линейные или циклические продукты [1, 2]. Если брать три- или тетрафункциональные соединения, то следует ожидать образования неплавких нерастворимых пространственных полимеров [1, 2].

Механизм процессов гидролиза и поликонденсации кремнийорганических соединений детально изучали Андрианов и его сотрудники [1—3] и Крещков [4]. Согласно этим исследованиям, при продолжительном гидролизе тетрафункционального соединения образуются перечные связи Si — O, группы  $OC_2H_5$  постепенно омыляются и конечный продукт поликонденсации тетраэтоксисилана, очевидно, должен иметь структуру сплошной сетки, состоящей из атомов кремния и кислорода [3].



Во всех работах Андрианова и Крещкова о скорости и степени конденсации, а также о влиянии различных факторов на степень и скорость конденсации судили по изменению вязкости, что возможно только при образовании линейных продуктов. Наличие мостичных связей ведет к образованию студней (желатинизация), текучесть теряется, и измерение вязкости становится невозможным.

Стадия желатинизации, в особенности стадия отверждения кремнийорганических смол, никем не изучались. Однако в настоящее время мы

располагаем хорошим методом для изучения отверждения термопротивных высокомолекулярных веществ — это получение их термомеханических кривых на динамометрических весах Каргина. Этим методом с успехом исследовали процессы отверждения полихлорвинаила [5], фенолальдегидных смол [6—8], а также изучали процессы структурирования Na-бутиадиеновых каучуков [9].

В данной работе метод термомеханических кривых был применен для изучения отверждения кремнийорганических смол, полученных гидролизом и поликонденсацией тетраэтоксисилана.

Таблица 1

**Физические константы этилового эфира ортокремневой кислоты**

| Характеристика продукта      | Наши данные | Литературные данные [1] |
|------------------------------|-------------|-------------------------|
| Молекулярный вес (криоск.)   | 206,4       | 206                     |
| Удельный вес (пикнометр.)    | 0,933       | 0,933                   |
| Температура кипения, °С      | 165—166°    | 165,5°                  |
| Показатель преломления (20°) | 1,3821      | 1,3837                  |

Чистый тетраэтоксисилан. Этот продукт, а также третья фракция, полученная при перегонке, подвергались конденсации и отверждению.

**Экспериментальная часть**

Исходным веществом служил технический продукт — этилсиликат, который подвергался перегонке. Было получено три фракции: I фр. — т. кип. 85—161°; II — 165—166°; III — 180° и выше.

В табл. 1 приведены некоторые физические константы, определенные нами для второй фракции, которые свидетельствуют о том, что эта фракция представляет собою химически чистый тетраэтоксисилан. Этот продукт, а также третья фракция, полученная при перегонке, подвергались конденсации и отверждению.

**Получение кремнийорганической смолы**

Конденсацию проводили двумя методами.

Первый метод. Андрианов указывает, что гидролиз и конденсация идут достаточно быстро в присутствии воды, этилового спирта и небольшого количества HCl [1,2]. Большие количества соляной кислоты очень быстро желатинизируют продукт. В соответствии с исследованиями Андрианова, в производстве берут следующие соотношения указанных веществ: на 1 л этилсиликата 400 мл воды, 700 мл 96%-ного спирта и 8 мл HCl (уд. вес 1,19). Этих же соотношений придерживались мы. Смесь тщательно перемешивали и охлаждали до комнатной температуры. При этом было замечено, что при комнатной температуре, в открытых стеклянных сосудах смесь заметно загустевает, образуется студень, и наступает полное затвердевание с образованием совершенно прозрачного стеклообразного хрупкого материала. Смесь в металлических формах при комнатной температуре не давала таких результатов. Следовательно, катализитическое действие оказывает стекло. Интересно, что к аналогичному выводу пришли Андрианов и Жданов [10].

Такое же затвердевание происходит при выдерживании в открытых стеклянных сосудах высококипящей фракции этилсиликата (температура кипения больше 180°), даже без добавления воды, этилового спирта и соляной кислоты; при этом образуется хрупкий стеклообразный материал слегка желтоватого цвета.

Очевидно в начале конденсации возникают линейные продукты сравнительно небольшого молекулярного веса. За их образованием легко было проследить по изменению вязкости продуктов конденсации в течение этого процесса. Вязкость мы оценивали по времени истечения в капиллярном вискозиметре при 20° (при условии термостатирования). Полученные данные приведены на рис. 1, а, из которого следует, что вязкость нарастает быстро во времени, причем быстрее для высококипящей фракции, в которой уже, по-видимому, содержатся продукты поликонденсации.

Через трое суток для высококипящей фракции и четверо суток для смеси, приготовленной из чистого тетраэтоксисилана, начинается желатинизация, т. е. образование пространственной сетки; определения вязкости становятся невозможными.

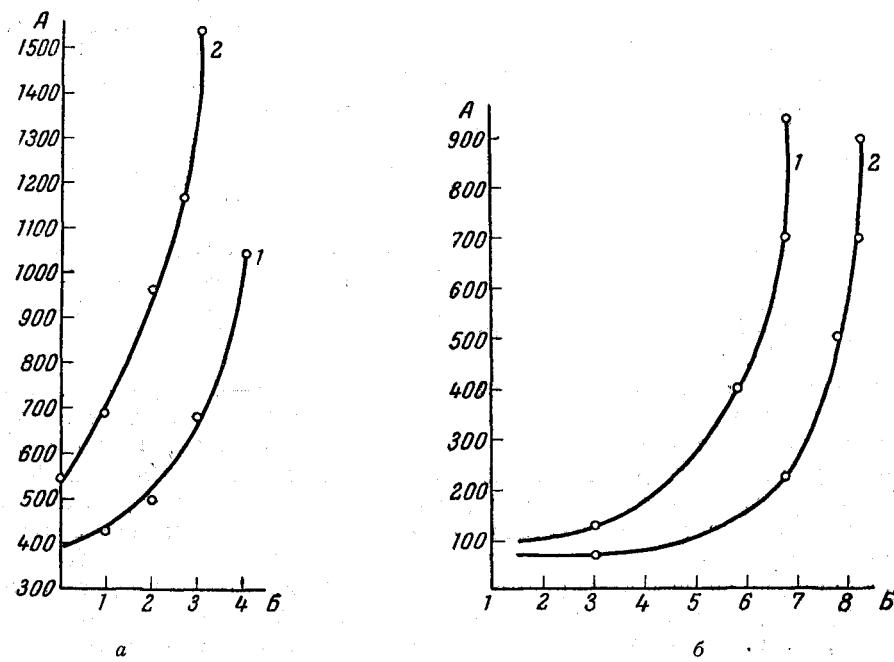


Рис. 1. Зависимость времени истечения смолы из капилляра:

*a* — от продолжительности выдерживания ее в стеклянном сосуде:

*A* — время истечения через капилляр в сек; *B* — время предварительного выдерживания смеси, в сутках. 1 — смесь тетраэтоксисилана, воды, этилового спирта и  $\text{HCl}$ ; 2 — высококипящие фракции технического этилсиликата; т. кип.  $>180^\circ$ ;

*b* — от продолжительности процесса конденсации:

*A* — время истечения через капилляр в сек; *B* — время конденсации в час.

1 — большая, 2 — меньшая скорость пропускания влажного воздуха.

Второй метод (метод Крещкова [4]). В реакционную колбу ёмкостью 50 мл помещали 100 г тетраэтоксисилана. Колбу закрывали пробкой, снабженной капилляром, обратным холодильником и термометром. Температуру доводили до  $150^\circ$ . Присоединением колбы через обратный холодильник и кран к масляному насосу в колбе создавали разряжение, вследствие чего через капилляр непрерывно проходил воздух; при этом следили, чтобы содержимое колбы не сильно вспенивалось. Под действием влажного воздуха при высокой температуре быстро идет гидролиз и конденсация, о чем в начальной стадии судили по изменению вязкости (рис. 1, б).

Из рис. 1 б, видно, что вязкость возрастает очень быстро в зависимости от скорости пропускания воздуха. Через 6—8 час. начинается желатинизация продукта. Не доводя смесь до желатинизации, мы обрывали конденсацию. Образующийся продукт имел линейное строение, был хорошо растворим в спирте. Молекулярный вес полученной смолы был 3140 (определен криоскопически).

### Исследование отверждения кремнийорганических смол

Исследование проводилось на динамометрических весах Каргина. Поскольку мы имели дело с жидкими продуктами, последние наливали в специально изготовленные металлические формочки, которые нижней своей частью насаживались на рабочий столик весов, а в верхней

части имели углубления диаметром 17 мм и высотой 9 мм. В эти углубления заливали жидкие продукты, затем формочку помещали в прибор, кожух завинчивали, смолу охлаждали жидким азотом до температуры порядка  $-170^{\circ}$ . Вследствие испарения азота из сосуда Дьюара температура постепенно повышалась до комнатной. Выше последней температуру поднимали нагреванием масляной бани. Измеряли зависимость деформации от температуры при уд. давлении 0,5 кг/см<sup>2</sup>. Темп нагрева все время регулировали, он был равен  $20^{\circ}$  за 30 мин. Таким образом, общее время испытания от  $-170$  до  $+220^{\circ}$  составляло около 9—10 часов.

На рис. 2, а приведены типичные термомеханические кривые для смолы, полученной по способу Андрианова, глубину конденсации которой задавали выдерживанием в открытых стеклянных сосудах в течение суток. Из этого чертежа видно, что свежая смесь тетраэтооксисилана с водой, этиловым спиртом и соляной кислотой и та же смесь, выдержанная при комнатной температуре в течение двух суток, ведут себя как низкомолекулярные вещества, т. е. из стеклообразного состояния непосредственно переходят в вязкотекучее, причем температура застеклования очень низка. С ростом глубины конденсации, т. е. молекулярного веса продукта, температура застеклования закономерно повышается от  $-140$  до  $-60^{\circ}$ . Одновременно с этим увеличение глубины конденсации приводит к образованию мостиких связей. Выше указывалось, что у смеси, выдержанной четверо суток, наблюдается желатинизация. Такая смесь (кривая 3) из стеклообразного состояния переходит в высокоэластическое, площадка высокой эластичности сохраняется от  $-100$  до  $+80^{\circ}$ , и затем начинается закономерное уменьшение величины деформации, т. е. собственно отверждение, которое заканчивается при  $200^{\circ}$ . Рост глубины предварительной конденсации закономерно снижает высоту площадки высокой эластичности, т. е. увеличивает модуль эластичности, а также понижает температуру начала и конца отверждения. Пики на термомеханических кривых свидетельствуют о неодновременном и неравномерном образовании поперечных связей.

На рис. 2, б приведены термомеханические кривые смолы, полученной из высококипящих фракций этилсиликата. Исходная низкомолекулярная смола при  $-140^{\circ}$  переходит непосредственно из стеклообразного состояния в вязкотекучее. Выдерживание этой смолы в открытых стеклянных сосудах ускоряет поликонденсационные процессы и вызывает желатинизацию. Площадка высокой эластичности на термомеханических кривых таких смол снижается (увеличивается модуль) и температура отверждения закономерно уменьшается.

На рис. 2, в приведены термомеханические кривые смолы, полученной по методу Крещкова и имеющей молекулярный вес 3140. Рисунок показывает, что эта смола, будучи низкомолекулярной и имея линейное строение, при температуре  $-120^{\circ}$  переходит из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние. При дальнейшем нагревании, по-видимому, начинают образовываться мостикические связи, но все попытки измерить величину деформации в широком диапазоне температур ни к чему не привели, так как зайчик, отбрасываемый зеркальцем, уходил за пределы шкалы. Только после восьмичасового постепенного увеличения температуры до  $110^{\circ}$  нам удалось сделать замер. Начиная с этой температуры до  $+170^{\circ}$  смола находится в высокоэластическом состоянии, затем начинается очень интенсивное отверждение, которое заканчивается при температуре  $+200^{\circ}$ . Глубина конденсации исходной смолы в этих опытах задавалась предварительным прогревом в течение 15 мин. при температурах 50; 100 и  $150^{\circ}$ .

Из рис. 2, в следует та же закономерность: с увеличением глубины конденсации возрастает температура застеклования до  $-60^{\circ}$ , после чего остается постоянной; увеличивается модуль и понижается температура отверждения.

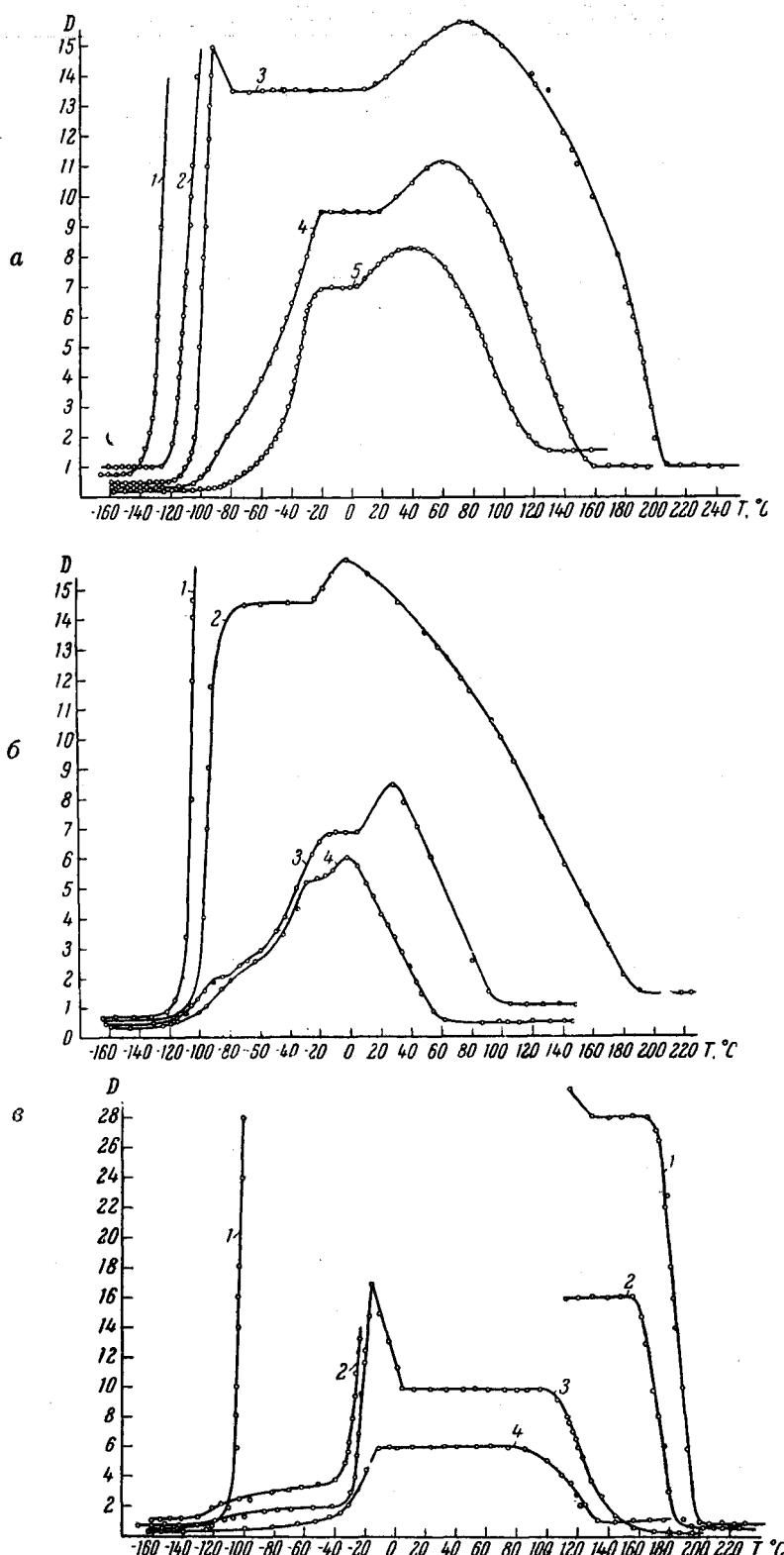


Рис. 2. Термомеханические кривые кремнийорганической смолы:

a — полученной гидролизом и конденсацией смеси тетраэтиоксицилана, воды, этилового спирта и HCl;  
 b — исходная смесь; 2 — смесь, выдержанная 2 суток; 3 — то же — 4 суток; 4 — то же — 5 суток;  
 5 — то же — 7 суток; б — полученной конденсацией высоконизицшей фракции технического этилсиликата: 1 — исходная фракция; 2 — смола, выдержанная 2 суток; 3 — то же — 4 суток;  
 4 — то же — 5 суток; в — полученной конденсацией по методу Крешкова: 1 — исходная смола,  
 мол. вес 3140; 2 — прогретая 15 мин. при 50°; 3 — то же при 100°; 4 — то же при 160°.

### Обсуждение результатов

Наши термомеханические кривые очень напоминают кривые, полученные Слонимским, Каргиным и Голубенковой для фенолоформальдегидных смол [6].

Низкомолекулярные линейные продукты конденсации кремнийорганических веществ можно уподобить резолам. Так же как резолы, они могут находиться в трех физических состояниях и для них характерен тот же порядок этих состояний: при температурах ниже — 120° смола находится в стеклообразном состоянии, при нагревании она переходит в вязкотекучее состояние, затем, вследствие образования мостичных связей, — в высокоэластическое и в результате отверждения — в стеклообразное состояние.

Желатинированные продукты поликонденсации можно уподобить резитолам в них уже имеется какое-то количество поперечных мостичных связей, вследствие чего они не могут быть переведены в вязкотекучее состояние. Они могут находиться только в двух физических состояниях: стеклообразном и высокоэластическом. При низких температурах они находятся в стеклообразном состоянии, при нагревании — переходят в высокоэластическое и затем снова в стеклообразное.

С увеличением глубины конденсации повышается температура застеклования до определенного значения, растет модуль эластичности и снижается температура отверждения.

В отличие от фенолоформальдегидных смол, кремнийорганические смолы имеют низкие температуры стеклования и очень высокие температуры отверждения (на 100° выше по сравнению с резолами).

### Выходы

1. На динамометрических весах Каргина получены термомеханические кривые кремнийорганических смол.

2. Показано, что низкомолекулярные линейные продукты поликонденсации, подобно резолам, могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Порядок чередования физических состояний: стеклообразное, вязкотекучее, высокоэластическое, стеклообразное (отверженная смола).

3. Желатинированные продукты конденсации кремнийорганических соединений, подобно резитолу, могут находиться в двух физических состояниях: стеклообразном и высокоэластическом. Порядок их чередования: стеклообразное, высокоэластическое и стеклообразное (отверженная смола).

4. С увеличением глубины конденсации повышается температура застеклования (от —140 до —60°), понижается температура отверждения (от +200 до +100°) и увеличивается модуль высокой эластичности.

Уральский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
18 VII 1958

### ЛИТЕРАТУРА

- К. А. А н д р и а н о в, Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, 1955; Ж. общей химии, 8, 1255, 1938; 16, 633, 1946.
- К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1954, 1033,
- К. А. А н д р и а н о в, М. В. С о б о л е в с к и й, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
- А. П. К р е щ к о в, Кремнийорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1956, стр. 136.
- В. А. Ка р г и н, М. Н. Ш т е д и н, Хим. пром-сть, № 2, 74, № 3, 137, 1955.
- В. А. Ка р г и н, Г. Л. С л о н и м с к и й, Л. А. Г о л у б е н к о в а, Ж. физ. химии, 30, 2435, 1956; 30, 2656, 1956, 31, 27, 1957.

7. Г. Л. Слонимский, Б. М. Коварская, С. И. Клаз. Коллоидн. ж., 16, 390, 1954.
8. Л. А. Игонин, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 17, 295, 1955; 18, 34, 1956.
9. А. А. Тагер, Т. Б. Гордеева, Д. Ю. Карлинская, Л. М. Курочкина, Хим. пром-сть, 4, 209, 1955.
10. К. А. Андреев, А. А. Жданов, Усп. химии и технологий полимеров. Сб. 2, Госхимиздат, 1957.

**INVESTIGATION INTO THE PROCESS OF THE HARDENING  
OF ORGANOSILICON RESINS. I. HARDENING OF THE RESIN PREPARED  
BY HYDROLYSIS AND CONDENSATION OF TETRAETHOXYSILANE**

*A. A. Tager, A. P. Bochkareva, N. M. Dvoretskaya*

**S u m m a r y**

The hardening of organosilicon resins was studied by means of thermomechanical curves obtained with the aid of the dynamometric Kargin balance. It has been shown that similarly to resol low molecular linear condensation products may exist in three physical states: vitreous, high elastic and viscoplastic. The sequence of the states as a function of the temperature is: vitreous, viscoplastic, high elastic (due to formation of cross linkages) and vitreous (hardening). Gelatinized condensation products, like resitol, may exist only in two physical states, namely, vitreous and high elastic. Sequence: vitreous, high elastic and vitreous (hardening). With increase in the degree of condensation the vitrification temperature rises from — 140 to — 60°C, the hardening temperature falls from 200 to 100°C and the high elasticity modulus increases.