

ЭТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

III. МЕТИЛЭТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ¹

С. Н. Борисов, А. В. Карлин, И. А. Малышева

Из известных в настоящее время эластомеров кремнеорганические (полисилоксановые) каучуки обладают самой низкой температурой стеклования (-123°), а следовательно, и самой гибкой цепью. Подвижность цепей и малые силы межмолекулярного взаимодействия обуславливают хорошую морозостойкость вулканизатов полидиметилсилоксанового каучука: при -55° эластичность сохраняется примерно на 50%. Однако однородность и регулярность строения полидиметилсилоксанового каучука являются причиной того, что при охлаждении полимера ниже -50° цепи полимера тесно смыкаются, возникают полукристаллические «спайки», ограничивающие подвижность цепей и придающие жесткость структуре задолго до перехода полимера в стеклообразное состояние. Замена метильных радикалов другими, более «стерически емкими», органическими группами мешает смыканию цепей, кристаллизация модифицированного полимера начинается при более низкой температуре и, как следствие, улучшается морозостойкость вулканизатов. Однако при незначительном количестве «инопородных» звеньев между «пунктами нарушения» однородности структуры полимера располагаются еще достаточно длинные участки диметилсилоксановых цепей, и условия для возникновения полукристаллического состояния при охлаждении полимера в значительной мере сохраняются. При нарастании концентрации модифицирующих звеньев «свободные» участки диметилсилоксановой цепи укорачиваются и, следовательно, возрастают препятствия к кристаллизации полимера.

До последнего времени в качестве морозостойкой разновидности и термостойких полисилоксановых каучуков использовали метилфенилсилоксановые эластомеры, цепи которых состоят из звеньев $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. По литературным данным [2] оптимальная концентрация метилфенилсилоксановых звеньев составляет 7,5 мол. %.

Ранее мы описывали получение полидиметилдиэтилсилоксановых эластомеров [1, 3, 4]. Было, в частности, найдено, что по характеру зависимости морозостойкости вулканизатов от концентрации модифицирующих звеньев в сополимере эти эластомеры очень близки к метилфенилсилоксановым каучукам, а, следовательно, звенья $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}$ и $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ обладают сходной «стерической активностью». В целях дальнейшего выяснения вопроса о зависимости между низкотемпературными свойствами силоксановых эластомеров и числом и характером модифицирующих звеньев в их структуре нами был предпринят синтез неописанных в литературе метилэтилсилоксановых каучуков, т. е. полимеров, содержащих диметил- и метилэтилсилоксановые звенья в основной цепи.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилэтилдихлорсилан—продукт каталитического присоединения метилдихлорсилана к этилену [5]: т. кип. $99,3-100^\circ/756$ мм; n_D^{20} 1,4189; d_4^{20} 1,0612; MR_D : найдено 34,01; вычислено 33,96; содержание хлора (%): найдено

¹ Сообщение II см. [1].

49,30; вычислено 49,55¹. Из продуктов водно-спиртового гидролиза мономера были выделены 1, 3, 5-триметил-1, 3, 5-триэтилциклотрисилоксан (I) и 1, 3, 5, 7-тетраметил-1, 3, 5, 7-тетраэтилциклотетрасилоксан (II).

I (метилэтилтример, МЭ-3), т. кип. 78—78,4°/10 мм; n_D^{20} 1,4108; d_4^{20} 0,9457; MR_D : найдено 69,43; вычислено 70,03; η^{20} 2,00 *спуаз*².

II (метилэтилтетрамер, МЭ-4), т. кип. 110—111°/10 мм; n_D^{20} 1,4161; d_4^{20} 0,9548; MR_D : найдено 92,75; вычислено 93,38; η^{20} 4,29 *спуаз*³.

Выход продуктов гидролиза 90,7%, содержание тримертетрамерной фракции в продуктах гидролиза 63 вес. %.

В результате совместной полимеризации циклических метилэтил- и диметилсилоксанов под действием кислых или щелочных катализаторов нами были получены неописанные в литературе высокомолекулярные каучукоподобные полимеры, содержащие в силоксановой цепи звенья $(CH_3)_2SiO$ и $CH_3C_2H_5SiO$.

Применение циклических метилэтилсилоксанов для получения каучуков, с одной стороны, исключало практически возможность включения в структуру сополимера фрагментов с функциональностью, не равной двум, а с другой стороны, позволяло акцентировать роль количества метилэтилсилоксановых звеньев вне связи с характером их распределения по цепи полимера. Аналогично этому первые образцы диэтилсилоксановых каучуков были получены нами также путем сополимеризации смесей циклических диметил- и диэтилсилоксанов.

Условия получения, свойства метилэтилсилоксановых каучуков и их стандартных вулканизатов приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена зависимость между морозостойкостью стандартных вулканизатов МЭС при —60 — —70° и содержанием метилэтилсилоксановых звеньев в каучуках. Оптимальная концентрация метилэтилсилоксановых звеньев в сополимере близка к 10 мол. %, т. е. несколько больше по сравнению с диэтилсилоксановым каучуком (~8 мол. %; см. [4]). В этой связи интересно сопоставить свойства стандартных вулканизатов обоих видов этилсилоксанового каучука в зависимости от общего числа этильных радикалов в сополимере и числа звеньев, содержащих этильные радикалы (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что при умеренной концентрации модифицирующих звеньев в сополимерах определяющее влияние на низкотемпературные свойства вулканизатов оказывает число таких звеньев (т. е. число точек асимметрии полимера), а не общее количество связанных с кремнием модифицирующих (в нашем случае — этильных) радикалов. Однако второй фактор приобретает большее значение при действии на полимер повышенной температуры. Из табл. 2 можно видеть, что вулканизат полимера 185, содержащего 16 мол. % звеньев $(CH_3)C_2H_5SiO$, имеет удовлетворительные физико-механические показатели и сохраняет эластичность после 10-суточного термостарения при 200°. В то же время вулканизат на основе каучука, содержащего 15 мол. % звеньев $(C_2H_5)_2SiO$ (а следовательно, вдвое больше этильных радикалов), имел относительное удлинение только 125% уже после стандартной термообработки при величине набухания в бензине 107% [4]. Это говорит о значительно большей частоте вулканизационной сетки в послед-

¹ Синтезирован Н. С. Шварц. —

² Соответствует 197°/760 мм по [6]. К началу нашей работы метилэтилциклосилоксаны не были описаны. По опубликованным недавно данным [7] т. кип. МЭ-3 197,5°/767 мм; n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,9360; MR_D 70,18.

³ Соответствует 240°/760 мм по [6]. По данным [7] т. кип. МЭ-4 243°/767 мм; n_D^{20} 1,4164; d_4^{20} 0,9450; MR_D 93,76. В этой же работе приводятся и иные данные для МЭ-4: n_D^{20} 1,4169; d_4^{20} 0,9570 (MR_D 92,68). Подобные расхождения, возможно, связаны со стереоизомерией циклических метилэтилсилоксанов.

Таблица 1

Метилсиликоновые сополимеры

№ образца	Характер силоксановой смеси	Заданное молярное отношение $(CH_3)_2SiO$ и $(CH_3)_2C_2H_5SiO$	Количество смеси, г	Катализатор, вес. %	Продолжительность перемешивания с катализатором, час.	Свойства сополимера			Свойства стандартных вулканизатов										
						содержание метила, %	растворимость в бензоле, %	молекулярный вес, тыс.	исходные показатели					после термостабилизации					
									относительное удлинение, %	коэффициент морозостойкости, °С	набухание за 3 суток, %		кондиция после разрыва, кг/см ²	относительное удлинение, %	кондиция после разрыва, кг/см ²	набухание за 3 суток, %	кондиция после разрыва, кг/см ²	относительное удлинение, %	кондиция после разрыва, кг/см ²
											бензин	бензол							
186	МЭ-4, МЭ-34	96:4	100	H ₂ SO ₄ : 2,4	6 ¹	1,9	98,3	290	43	245	0,80	0,24	0,03	150	122	38	140	41	90
187	То же		100	То же	6	3,0	98,9	270	40	243	0,97	0,92	0,73	148	122	41	100	38	70
188	МЭ-4, МЭ-3	92:8	120	H ₂ SO ₄ : 2,0	5 ²	5,1	99,1	710	45	245	0,95	0,79	0,52	152	124	—	—	(33)	80
207	МЭ-45, МЭ-34		60	KOH: 0,01 ³	9	18,4	98,6	318	39	(215)	0,94	0,85	(0,19)	154	121	45	155	40	155
208	То же		60	KOH: 0,0075 ³	2,5	18,7	99,3	973	(37)	252	0,95	0,84	0,65	(168)	129	47	160	39	145
197	МЭ-4, МЭ-3	90:10	180	H ₂ SO ₄ : 2,0	6 ³	4,2	99,2	711	43	250	0,93	0,92	0,86	160	128	43	110	36	60
210	МЭ-45, МЭ-34		51	То же	6 ³	6,5	98,6	—	43	245	1,0	0,97	0,98	161	124	40	130	35	105
184	МЭ-4, МЭ-34	88:12	100	H ₂ SO ₄ : 2,4	6	2,3	98,3	282	41	205	1,0	0,95	0,91	144	118	37	100	25	40 ⁴
185	То же	84:16	100	То же	6	1,3	97,9	260	40	207	1,0	0,96	0,96	142	114	41	90	28	35 ⁴

¹ При комнатной температуре; воду (1,2%) вводили по окончании перемешивания. ² Воду вводили на следующий день. ³ Атмосфера сухого очищенного азота; 140°. ⁴ Пластика ломается.

Таблица 2

Сопоставление свойств стандартных вулканизатов метилэтил- и диэтилсилоксановых каучуков

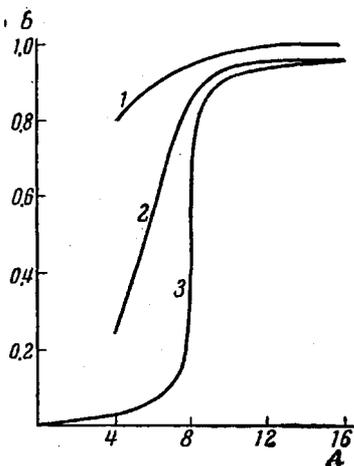
Обра- зец №	На 100 звеньев сополимера приходится		Свойства вулканизатов						
	этилсилоксановых звеньев	этильных радикалов	сопротивляемые разрыву, кг/см ²	относительное удлинение, %	коэффициент морозостойкости, °С			набухание за 3 суток, %	
					-60	-65	-70	бензин	бензол
100	2	4	42	275	0,44	0,03	—	147	121
186	4	4	43	245	0,80	0,24	0,03	150	122
102	4	8	43	205	0,89	0,27	0,03	137	111
187			40	243	0,97	0,92	0,73	148	122
166	8	8	45	245	0,95	0,79	0,52	152	124
137			42	205	—	—	0,95	133	114
162	8	16	40	215	—	0,93	0,85	148	115
185	16	16	40	207	1,0	0,96	0,96	142	114
103	5	10	45	217	0,97	0,74	0,05	134	112
197	10	10	43	250	0,93	0,92	0,86	160	128
104	10	20	47	180	1,0	1,0	1,0-	122	97

нем случае, связанной с повышенной концентрацией чувствительных к окислению этильных радикалов.

Естественно, что, как и в случае диэтилсилоксановых каучуков, изменение рецептуры резиновых смесей на основе метилэтилсилоксановых каучуков в сторону уменьшения количества вулканизующего агента (перекиси бензоила) и замены активного структурирующего ингредиента (оксида цинка) «защитной» добавкой (TiO₂) заметно улучшает термостабильность вулканизатов. Ниже (табл. 3) приводятся свойства вулканизатов, полученных

Рис. 1. Зависимость морозостойкости вулканизатов полидиметилметилэтилсилоксановых каучуков от содержания метилэтилсилоксановых звеньев в сополимере: А — содержание метилэтилсилоксановых звеньев, мол. %; В — коэффициент морозостойкости при 100%-ном растяжении.

1 — 60°; 2 — 65°; 3 — 70°



на основе метилэтилсилоксанового каучука типа МЭ-10 (образец 197).

Рациональной представляется рецептура, включающая 1 вес. ч. перекиси бензоила и 2 вес. ч. двуоксида титана на 100 вес. ч. полимера.

Из табл. 2 следует также, что при повышенной температуре имеет значение и «локальная концентрация» этильных радикалов, а при равном количестве групп С₂Н₅ вулканизаты метилэтилсилоксановых каучуков, как правило, превосходят по физико-механическим показателям вулканизаты диэтилсилоксановых эластомеров, в которых этильные группы сосредоточены в меньшем числе звеньев.

Для выявления «стерической активности» различных диорганосилоксановых звеньев нами было проведено сопоставление низкотемпературных

Таблица 3

Свойства вулканизатов каучука МЭ-10

Содержание в смеси, вес. ч. ¹			Исходные свойства ²						После термостарения				
перекись бензола	ZnO	TiO ₂	P	L	коэффициент морозостойкости, °С			набухание за 3 суток, %		10 суток, 200°		1 сутки, 250°	
					-60	-65	-70	бензин	бензол	P	L	P	L
2	5	—	43	250	0,93	0,92	0,86	160	128	43	110	36	60
2	—	2	42	180	1,0	1,0	1,0	132	108	37	135	39	130
1	—	2	33	225	1,0	0,99	0,95	167	144	41	230	38	215
0,5	—	2	24	347	1,0	0,9	0,78	215	171	28	320	24	375

¹ Белая сажа У-333, 50 вес. ч. каучука. ² P — сопротивление разрыву, кг/см²; L — относительное удлинение, %.

свойств вулканизатов диэтил-, метилфенил- и метилэтилсилоксановых каучуков. Результаты представлены на рис. 2. На основании полученных результатов можно расположить диорганосилоксановые звенья по влиянию на низкотемпературные свойства кремнеорганических каучуков (вулканизатов) в следующий ряд:

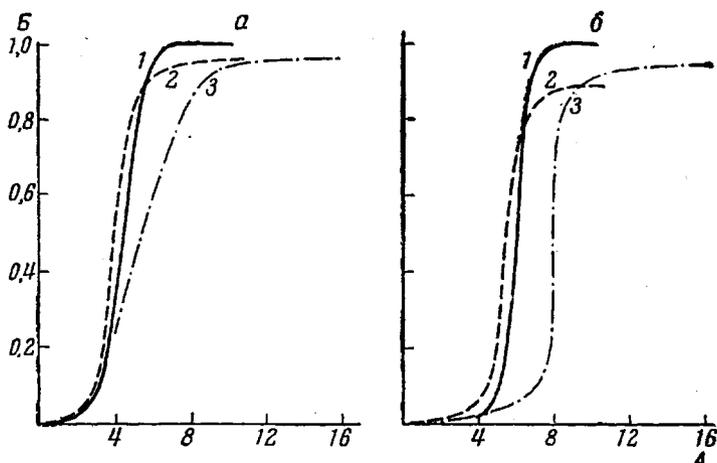
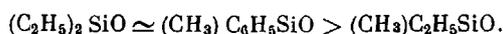


Рис. 2. Влияние характера и количества модифицирующих звеньев на морозостойкость вулканизатов полисилоксановых каучуков: а — 65°; б — 70°; А — содержание модифицирующих звеньев, мол. %; В — коэффициент морозостойкости при 100%-ном растяжении.

1 — звенья $(C_2H_5)_2 SiO$; 2 — звенья $(CH_3)C_6H_5SiO$; 3 — звенья $(CH_3)C_2H_5SiO$

В свете полученных данных существенный интерес представляет введение в структуру полидиметилсилоксанового каучука звеньев $(C_2H_5)C_6H_5SiO$, и в особенности $(C_6H_5)_2 SiO$.

Выводы

1. Путем сополимеризации низкомолекулярных циклических диметил- и метилэтилсилоксанов в присутствии кислого или щелочного катализатора впервые получены каучукоподобные полисилоксаны, содержащие метилэтилсилоксановые звенья в основной цепи.

2. Установлено, что метилэтилсилоксановые эластомеры, содержащие ~ 10 мол. % метилэтилсилоксановых звеньев, придают вулканизатам на их основе высокую морозостойкость при -70° .

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, А. В. Карлин, И. А. Малышева, Каучук и резина, № 11, 4, 1961.
2. K. E. Polmanteer, M. J. Hunter, Rubb. World, 138, 95, 1958; J. Appl. Polymer. Sci., 1, 3, 1959.
3. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий и др., Авт. свид. СССР, № 132405, 1960; Бюлл. изобр., № 19, стр. 54, 1960.
4. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий и др. Высокомолек. соед., 3, 1377, 1961.
5. В. А. Пономаренко и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 247; А. Д. Петров, К. А. Андрианов и др., Хим. наука и пром-сть, 3, 679, 1958.
6. H. Reschhard, Erdöl und Kohle, 11, 234, 1958.
7. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. А. Угарова, Ж. общ. химии, 29, 4059, 1959.

ETHYLSILOXANE ELASTOMERS. III. METHYLETHYLSILOXANE RUBBERS

S. N. Borisov, A. V. Karlin, I. A. Malysheva

Summary

High molecular rubber-like polysiloxanes with $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ and $(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}$ units in the backbone have been obtained by the copolymerization of cyclic dimethyl- and methylethylsiloxanes. The vulcanizates of the elastomers containing about 10 mol. % $(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}$ units exhibit high elastic properties at temperatures as low as -70° .