

УДК 678.01:53+678.84

**ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

***B. H. Грубер, A. L. Клебанский, T. Г. Дегтева,
A. C. Кузьминский, T. A. Михайлова, E. B. Кузьмина***

Возможность модификации свойств силоксановых полимеров в результате введения гетероатомов в основную полимерную цепь широко исследуется в последнее время.

Результаты опубликованных в литературе исследований изложены в ряде монографий [1—4]. В большинстве этих исследований изучался синтез гетеросилоксанов с большим содержанием гетероатомов.

Проведенные исследования имели в основном целью значительное повышение термостойкости полисилоксанов. Это базировалось на предпосылках, что наличие в составе основной цепи полимера фрагментов гетероатом — кислород, имеющих энергию связи, превосходящую таковую для связи Si—O (117 ккал/моль) [5, 6], должно привести к улучшению устойчивости полимера по отношению к тепловому воздействию.

Например, введение фрагментов со связями B—O (энергия связи равна 124 ккал/моль [7]), P—O (энергия связи P—O равна 145 ккал/моль, энергия связи P=O равна 179 ккал/моль [7]), Ti—O (энергия связи равна 160 ккал/моль [5]) должно соответственно увеличить термостойкость полимеров.

Данное положение согласуется с мнением Аххамера с сотрудниками, согласно которому термостойкость полимера в отсутствие других активных добавок пропорциональна энергии диссоциации его различных химических связей [8].

Однако чисто неорганические полимеры, в которых связи между отдельными элементами структуры весьма прочны, отличаясь высокой термостойкостью [9—12], не обладают за редким исключением (фосфонитрилхлорид, пластическая сера, селен при 73°) эластичностью [12—16].

Силоксановые каучукоподобные полимеры, имеющие хорошие эластические свойства в интервале температур от —60 до +350°, далеко не всегда удовлетворяют требованиям современной техники.

С целью повышения термостойкости силоксановых эластомеров за счет максимально возможного увеличения неорганической части в пределах, допускаемых требованиями сохранения гидролитической устойчивости и эластичности каучуков и вулканизатов на их основе, в состав основной полимерной цепи при проведении данной работы вводили неорганические фрагменты с такими прочными связями, как B—O, P—O, P=O, Ti—O, Al—O, Sn—O, и некоторые другие как раздельно, так и совместно.

Нами было показано, что ввиду гидролитической неустойчивости связей «гетероатом — кислород» целесообразно введение последних в полимерную цепь лишь в незначительных количествах, которые, однако, обеспечивают существенное повышение термостойкости эластомеров. Послед-

нее, по-видимому, связано не с влиянием величины энергии связи, а с влиянием гетероатомов на кинетику распада полисилоксановых каучуков и вулканизаторов на их основе, а также с образованием надмолекулярных структур.

В результате проведенного исследования, в 1961 г. в Институте синтетического каучука им. С. В. Лебедева был разработан новый метод синтеза гетеросилоксановых эластомеров, содержащих небольшие количества неорганических фрагментов «гетероатом — кислород»: борсилоксанового, фосфорсилоксанового, борфосфорсилоксанового, титаносилоксанового, оловосилоксанового, ванадийсилоксанового, алюмосилоксанового и др., отличающихся при оптимальном содержании гетероатомов высокой термостойкостью и некоторыми другими цennыми свойствами.

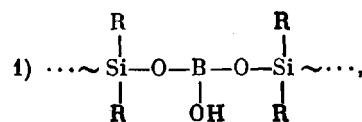
В частности, борсилоксановые эластомеры, синтезированные по данному методу, в отличие от борсилоксанов, полученных Виком [17—19], имеют хорошую гидролитическую устойчивость и в условиях хранения на воздухе в обычной полиэтиленовой пленке в течение года и более сохраняют все ценные свойства, включая высокую термостойкость и аутогезию.

Кроме того, борсодержащие эластомеры (бор- и борфосфорсилоксаны), синтезированные по данному методу, обладают адгезией к металлам и другим материалам. Аналогичное свойство не присуще борсилоксановым эластомерам, полученным Виком [17—19]. По термостойкости борсилоксаны Вика равнозначны обычным силоксановым каучукам.

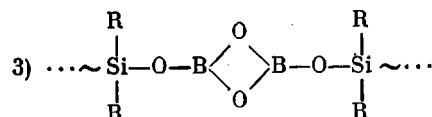
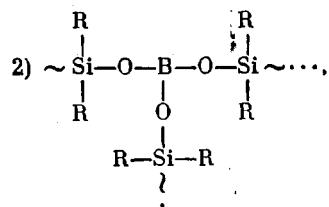
Основой для получения гетеросилоксановых эластомеров послужил разработанный ранее метод гидролитической поликонденсации [20, 21].

Неорганические фрагменты, образующиеся в условиях синтеза по нашему методу, могут иметь следующие предполагаемые состав и строение:

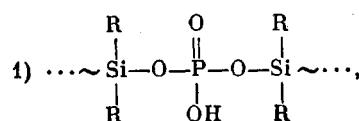
I. Борсодержащие:

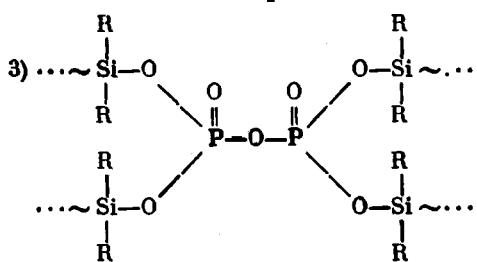
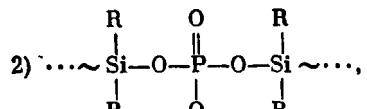


где R — алкильный или арильный радикал.



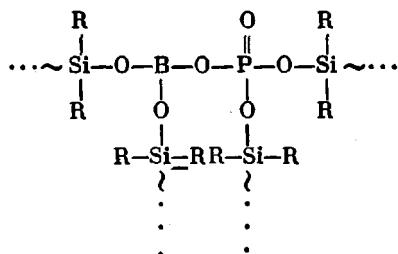
II. Фосфорсодержащие:



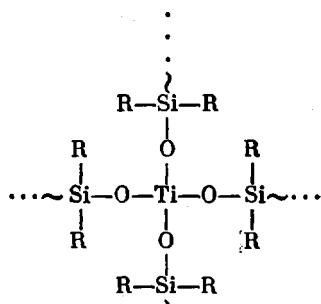


III. Борфосфородержащие. В этом случае не исключается образование фрагментов, аналогичных указанным в I и II. Возможно также образование фрагментов, подобных фосфату бора — BPO_4 , который, как известно, отличается высокой термостойкостью.

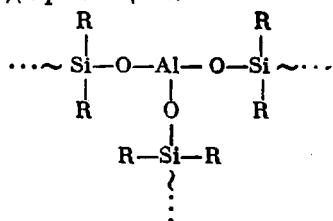
Можно предположить наличие в борфосфорсилоксанах фрагментов, в которых атом бора соединен с атомом фосфора посредством кислорода:



IV. Титансодержащие:



V. Алюминийсодержащие:



Устойчивость по отношению к тепловому воздействию для полученных эластомеров (ненаполненных и невулканизованных) оценивали путем определения их относительной термостабильности по потере в весе в вакууме 10^{-3} мм при различных температурах.

Данные, полученные при этом для борфосфорсилоксановых и титансиликсановых эластомеров, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Относительная термостабильность некоторых ненаполненных и невулканизованных гетеросилоксановых эластомеров
(продолжительность экспозиции — 2 часа)

Тип эластомера	Температура, °С	Потеря в весе, %	Тип эластомера	Температура, °С	Потеря в весе, %
Борфосфорсилоксановый	250	2,10—2,78	Титансиликсановый	250	1,3
	350	4,38		375	8,9
	400	5,80		450	19,3
	450	12,70		500	25,0
	500	36,73			

При мечание. Контрольный образец силоксанового каучука, полученный методом гидролитической поликонденсации и не содержащий гетероатомов, в условиях аналогичного испытания при 380° дал 20% потерь, а при 450 — 500° полностью деструктировался.

Термостабильность ненаполненных и невулканизованных гетеросилоксановых эластомеров в атмосфере кислорода характеризуется данными, приведенными в табл. 2.

На основе синтезированных эластомеров получены соответствующие вулканизаты как радиационные, так и перекисные, также характеризующиеся высокой термостойкостью. Кроме того, вулканизаты на основе борсодержащих эластомеров отличаются ярко выраженной способностью к аутогезии (самослипание) и адгезией к различным материалам, включая металлы (сталь, алюминий, медь).

Результаты работы по получению и исследованию радиационных и перекисных вулканизатов, полученных на основе гетеросилоксановых эластомеров, синтезированных нами, опубликованы ранее [22]. Как установлено [22], вулканизаты на основе гетеросилоксановых эластомеров сохраняют эластические свойства на воздухе до следующих температур: борсилоксановые до 390 — 400° ; фосфорсилоксановые до 400 — 420° ; борфосфорсилоксановые до 410 — 430° .

В закрытой системе термостойкость вулканизатов на основе гетеросилоксановых эластомеров еще выше — до 540 — 570° . По-видимому, величина энергии связей «гетероатом — кислород», содержащихся в полимерах в незначительных количествах, не является непосредственной причиной повышения термостойкости эластомеров и вулканизатов на их основе. Эйлер и Вагнер [13] допускают, что существует какой-то более важный критерий термостойкости, чем энергия химической связи, по которому следует классифицировать полимеры.

На примере силоксановых полимеров авторы показали, что энергия связи не является самым существенным фактором, определяющим их термостойкость.

Таблица 2

Относительная термостабильность некоторых гетеросилоксановых эластомеров в атмосфере кислорода (температура 280° , продолжительность экспозиции 28 час.)

Тип эластомера	Потеря в весе, %
Борфосфорсилоксановый	11,20
Титансиликсановый-1	10,00
Титансиликсановый-2	2,47

Приложение. Титансиликсановый-2 эластомер получен по усовершенствованному варианту метода гидролитической поликонденсации.

Так, связь Si—O (110 ккал/моль) * прочнее связи Si—C (94 ккал/моль), но при нагревании линейных полисилоксанов до 350° образуются циклические силоксаны, т. е. часть связей Si—O разрывается, тогда как менее прочные связи Si—C в указанных условиях сохраняются.

Не отрицая благоприятного влияния ингибирующего действия гетероатомов в отношении повышения термостойкости полимеров, мы полагаем, что основным фактором, определяющим термостойкость гетеросилоксанных эластомеров, являются структурные изменения, произшедшие в них после введения неорганических фрагментов «гетероатом — кислород».

Как было показано, после введения борсодержащих фрагментов —B—O—Si эластомер приобретает способность к образованию нитей при вытягивании и к образованию большого количества коротких волоконец, что не свойственно силоксановым эластомерам, не содержащим связей —B—O—Si . Можно полагать, что в борсодержащих эластомерах образуются упорядоченные участки с параллельными цепями, причем причиной такого расположения цепей является тенденция атома бора дополнить ковалентный октет до октета за счет координационных связей.

Аналогичные явления имеют место для полимеров с другими гетероатомами, обладающими электронной ненасыщенностью (Al и др.), а также для соединений элементов, имеющих высокие координационные числа (Ti и др.). Неорганические фрагменты, содержащие указанные гетероатомы, образуют координационные межмолекулярные связи между цепями, за счет чего получаются упорядоченные участки полимерных цепей, что в свою очередь приводит к образованию нитей, волокон и пленок.

Как известно, термостойкость полимеров в значительной степени зависит от межмолекулярных связей между цепями макромолекул.

Многие полимеры, отличающиеся химической, термической и механической устойчивостью, к которым, в частности, относятся природные силикаты — слюда, асбест и другие, имеют пространственную структуру [12].

Из работ Каргина с сотр. [23—25] известно, что введение в состав аморфной поликарболовой кислоты катионов одновалентных металлов приводит к образованию вторичных структур и упорядочению некоторых участков полимера, в результате чего последний приобретает волокнистую структуру.

Известно также, что упорядочение структуры неорганического аморфного полимера — стекла, сводящееся к получению из него микрокристаллического вещества того же химического состава, получившего название «ситаллы» или «пирокерам», приводит к кардинальному изменению свойств, в частности к значительному повышению термостабильности [26].

В области гетеросилоксанных эластомеров образование надмолекулярных структур, по нашему мнению, является главной причиной повышения термостойкости каучуков и вулканизатов на их основе.

Выводы

1. Введение небольших количеств неорганических фрагментов, содержащих гетероатомы (бора, фосфора, бора совместно с фосфором, титана, алюминия, ванадия, олова и др.), в состав основной полимерной цепи приводит к значительному увеличению термостойкости силоксановых эластомеров, содержащих алкильные и арильные радикалы.

* По данным Томпсона [6].

2. Сделано предположение, что повышение термостойкости гетеросилоксановых эластомеров является, главным образом, следствием образования надмолекулярных структур и вызванной ими упорядоченности отдельных участков полимерных цепей.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
Институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
18 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
2. F. G. A. Stone, W. A. G. Gracham, Inorganic Polymers, Academic Press, New York — London, 1962, pp. 447—531.
3. M. E. Lappert, L. Leigh, Developments in Inorganic Polymer Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam — London — New-York, 1962, p. 162.
4. W. Noll, Technologie der Silicone, Verlag Chemie, 1960, 219.
5. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, Изд. ин. лит., М., 1956.
6. R. Thompson, J. Chem. Soc., 1953, 1908.
7. J. Barth-Wehrenalp, Chem. Engng., 1961, № 22, 177.
8. В. J. Achtnather, M. Tgyp, J. M. Kline, Kunststoffe, 49, 600, 1959.
9. В. А. Каргин, М. И. Роклин, Природа, 1961, № 10, 38.
10. Э. Тило, Природа, 1962, № 12, 39.
11. К. Parvin, Trans. J., 31, 132, 1963.
12. N. Spekker, Angew. Chem., 65, 299, 1953.
13. K. Eilar, R. Wagner, Chem. and Engng. News, 40, 138, 1962; Химия и технол. полимеров, 1963, № 4, 29.
14. P. Baldwin, Rubber J. a. Intern. Plast, 138, 164, 1960.
15. Kunststoffe Rundschau, 10, 355, 1963.
16. T. Prot, Polymery, 6, 381, 1961.
17. M. Wick, Kunststoffe, 50, 433, 1960.
18. M. Wick, Kautschuk u. Gummi, 1960, № 7, 198, 200, 202, 204.
19. M. Wick, Angew. Chem., 72, 455, 1960.
20. В. Н. Грубер, Б. И. Паниченко, В. И. Карцев, Г. Г. Карелина, Л. И. Шебалина, Авт. свид. 134014, 1960. Бюлл. изобр., 1960, № 23, 40.
21. В. Н. Грубер, Б. И. Паниченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
22. С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный, Л. А. Аверьянова, Ю. В. Тренке, Каучук и резина, 1963, № 8, 1.
23. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
24. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. А. Слонимский, Коллоидн. ж., 10, 131, 1957.
25. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 10, 133, 1957.
26. А. А. Лебедев, Стеклообразное состояние, Тр. симпозиума в Ленинграде, Изв. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 3.

EFFECT OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE ON THE THERMOSTABILITY OF SILOXANE ELASTOMERS

V. N. Gruber, A. L. Klebanskii, T. G. Degteva,
A. S. Kuzminskii, T. A. Mikhailova, E. V. Kuzmina

Summary

It is suggested that the main cause for the high thermal resistance of heterosiloxane elastomers with inorganic fragments containing B, Ti, V, Sn, P, Al and other atoms in the polymer backbone is formation of a supramolecular structure. Such a concept is in accord with the available data for pure inorganic polymers.