

УДК 541.64:547.1'128

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ  
С ДИСИЛЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ**

*B. B. Северный, Э. Ю. Флакс, А. А. Жданов,  
B. A. Власова, Е. А. Андрианов, Ф. Н. Вишневский*

Изучены свойства полимеров, полученных реакцией полиприсоединения и содержащих в своем составе силоксановые связи и сшивающие дисилэтиленовые группировки. Получены количественные зависимости степени отверждения полимеров от их функциональности. Показано, что дисилэтиленовые группировки в сравнении с силоксановыми связями обеспечивают более эффективное сшивание полимеров и повышают их стойкость при термостарении в вакууме и инертной атмосфере.

В предыдущих сообщениях, относящихся к изучению реакции полиприсоединения [1, 2], были описаны методы получения и основные свойства полимеров с дисилэтиленовыми группировками  $\Rightarrow\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\leqslant$ .

Основные свойства этих полимеров — отверждаемость при умеренных температурах, термостабильность, термореактивность, хорошая адгезия, механическая прочность — определяются наличием в их составе чередующихся силоксановых и дисилэтиленовых группировок.

В данной работе сделана попытка оценить влияние количества функциональных групп  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , образующих дисилэтиленовые группировки, на свойства олигомеров и полученных на их основе полимеров.

В связи с ростом числа работ, посвященных синтезу и изучению свойств полимеров, главные цепи которых включают, наряду с силоксановыми связями, также алкиленовые, оксиалкиленовые, фениленовые и другие группировки, целесообразно расширить понятие функциональности, вполне четкое для силоксановых систем, не содержащих таких группировок, и выражаемое формулой  $\Phi=4-R/\text{Si}$ .

В более широком смысле понятие функциональность может быть сформулировано следующим образом: функциональность кремнийорганического полимера характеризуется средним количеством двухвалентных атомов или атомных группировок, приходящихся на один атом кремния, входящий в состав полимера.

Исходя из указанной формулировки, общая функциональность  $\Phi_2$  определяет степень спиротости полимера и складывается из функциональности, образуемой силоксановыми связями  $\Phi_{\text{Si}}$ , и функциональности, обусловленной группировками  $-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}-$ , образующимися при реакции полиприсоединения винильных и гидридных групп ( $\Phi_{\Delta}=\Phi_2-\Phi_{\text{Si}}$ ).

Были синтезированы полимеры с широким диапазоном значений  $\Phi_2$ ,  $\Phi_{\text{Si}}$  и  $\Phi_{\Delta}$  и полимеры, не содержащие дисилэтиленовых группировок; последние можно рассматривать как силоксановые аналоги полимеров первого типа. Для силоксановых полимеров характерно равенство  $\Phi_{\text{Si}}=\Phi_2$ .

Как видно из табл. 1, в приведенном ряду полимеров  $\Phi_{\text{Si}}$  меняется от 2,0 до 2,6;  $\Phi_2$  — от 2,2 до 2,8, а  $\Phi_{\Delta}$  — от 0,2 до 0,4 соответственно.

Мольные составы синтезированных силоксановых олигомеров представлены в табл. 2.

**Состав и функциональность полимеров с дисилэтиленовыми группировками**

**Таблица 1**

Полимер, №	Мольный состав исходных олигомеров	Элементный состав, %			Бромное число в е/100 г продукта	Содержа- ние актив- ного водо- рода, %	$\Phi_{Si}$	$\Phi_B$	Степень отвер- ждения, %
		C	H	Si					
1	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	53,30	6,00	24,50	23,55	0,14	2,33	2,66	92,0
		53,25	5,33	24,80	23,62	0,148			
2	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	52,50	5,52	25,27	29,00	0,18	2,20	2,60	92,0
		52,60	5,66	25,57	29,20	0,183			
3	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>4</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>4</sub> } <sub>n</sub>	54,50	5,03	23,40	13,40	0,08	2,40	2,60	78,0
		55,69	5,14	23,25	13,29	0,083			
4	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	51,23	5,43	25,51	29,10	0,18	2,40	2,80	89,0
		51,19	5,19	25,90	29,61	0,185			
5	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>4</sub> } <sub>n</sub>	55,90	5,51	23,33	13,84	0,08	2,20	2,40	70,0
		57,00	5,56	23,00	13,10	0,082			
6	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2..8</sub> } <sub>n</sub>	53,92	5,31	24,68	23,12	0,14	2,20	2,53	90,1
		54,00	5,64	24,80	23,50	0,147			
7	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	59,64	5,12	20,90	19,80	0,12	2,33	2,66	75,0
		60,00	5,00	21,00	20,00	0,125			
8	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	56,78	5,08	22,64	21,23	0,13	2,33	2,66	85,0
		57,00	5,15	22,80	21,62	0,135			
9	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO]·[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO]} <sub>n</sub>	52,48	5,21	24,41	22,31	0,13	2,33	2,66	84,0
		53,25	5,33	24,80	23,62	0,148			
10	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> =CHSiO] <sub>1..8</sub> ][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO]} <sub>n</sub>	46,81	4,82	27,02	23,98	0,14	2,50	2,80	89,5
		47,50	5,10	27,62	26,40	0,164			
11	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>1..8</sub> ·[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>1..5</sub> } <sub>n</sub>	53,13	5,18	24,35	20,87	0,13	2,33	2,66	73,0
		53,25	5,33	24,80	23,62	0,148			
12	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>4</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> =CHSiO] <sub>1..8</sub> ][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO]} <sub>n</sub>	46,62	5,05	27,22	14,32	0,08	2,50	2,70	74,0
		47,40	5,23	27,80	15,80	0,099			
13	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>6</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> =CHSiO] <sub>1..8</sub> ][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO]} <sub>n</sub>	48,31	4,72	25,88	14,01	0,08	2,60	2,80	80,5
		49,50	4,88	26,21	15,00	0,094			
14	{[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1..5</sub> ] <sub>6</sub> [CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	53,50	4,74	23,56	13,79	0,08	2,60	2,80	83,0
		54,21	4,86	23,42	13,40	0,084			
15	{[CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	58,01	6,10	22,30	12,00	0,08	2,00	2,20	65,0
		58,32	6,00	22,70	12,95	0,081			
16	{[CH <sub>3</sub> HSiO][CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> =CHSiO][CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	53,95	6,00	25,00	28,32	0,17	2,00	2,40	90,0
		54,20	6,15	25,25	29,00	0,182			

П р и м е ч а н и е. В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 2

**Состав и функциональность силоксановых аналогов полимеров  
с дисилэтиленовыми группировками**

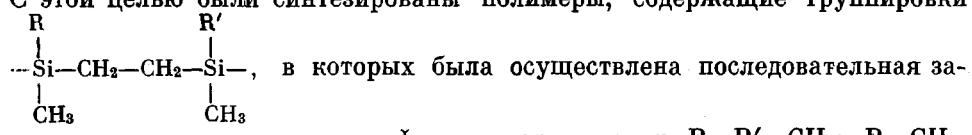
Полимер, №	$\Phi_{Si}$	Мольный состав олигомеров	$\frac{CH_3}{C_6H_5}$	$\frac{CH_3}{Si}$	$\frac{C_6H_5}{Si}$
1А	2,66	( $C_6H_5SiO_{1,6}$ ) $(CH_3SiO_{1,5})$ $(CH_3C_6O_8SiO)$	1,0	0,66	0,66
2А	2,60	( $C_6H_5SiO_{1,6}$ ) $_2$ $(CH_3SiO_{1,5})$ $[CH_3(C_6H_5)SiO]_4$	1,0	0,70	0,70
3А	2,40	( $C_6H_5SiO_{1,6}$ ) $(CH_3SiO_{1,5})$ $[C_6H_5(CH_3)SiO]_3$	1,0	0,80	0,80
4А	2,20	( $C_6H_5SiO_{1,6}$ ) $(CH_3SiO_{1,5})$ $[CH_3(C_6H_5)SiO]_5$	1,0	0,90	0,90

Изучение в идентичных условиях свойств полимеров с указанными пределами функциональностей позволило выявить некоторые закономерности присущие данному классу полимеров.

В результате проведенной работы были получены количественные зависимости степени отверждения полимеров от  $\Phi_{Si}$ ,  $\Phi_x$  и  $\Phi_\Delta$ . При этом было установлено, что при  $\Phi_x=const$  степень отверждения увеличивается с ростом  $\Phi_\Delta$  (табл. 1, полимеры 14 и 4, 3 и 2, 10 и 13). Это указывает на то, что отверждение полимеров такого типа происходит главным образом за счет образования дисилэтиленовых групп и дает дополнительное подтверждение существующим представлениям о циклической структуре полиорганосилоксановых смол. Вероятно, именно благодаря расходованию части связей  $-Si-O-Si-$  на циклообразование они вызывают менее эффективное сшивание, чем равное мольное количество дисилэтиленовых групп, сивающих циклические структуры. При  $\Phi_{Si}=const$  (табл. 1, полимеры 3 и 4, 2, 5 и 6, 10 и 12, 15 и 16) степень отверждения также увеличивается с ростом  $\Phi_\Delta$  и, следовательно,  $\Phi_x$ , что находится в полном соответствии с изложенными выше представлениями.

Наконец, при  $\Phi_\Delta=const$  степень отверждения повышается с ростом  $\Phi_{Si}$  (табл. 1, полимеры 2 и 4, 1 и 6, 3, 5 и 14, 12 и 13). В этом случае при больших значениях  $\Phi_\Delta$  ( $\Phi_\Delta=0,33$  и  $0,4$ ), когда количество этиленовых групп достаточно для эффективного сшивания полимера, такая зависимость выражена слабо. Если количество этиленовых групп невелико, степень отверждения существенно зависит от  $\Phi_{Si}$ , поскольку конечное сшивание сильно связано с разветвленностью исходных олигомеров.

Наряду с изучением влияния функциональности на свойства полимеров, было изучено также влияние на них обрамляющих углеродородных радикалов у атомов кремния, входящих в дисилэтиленовые группировки. С этой целью были синтезированы полимеры, содержащие группировки

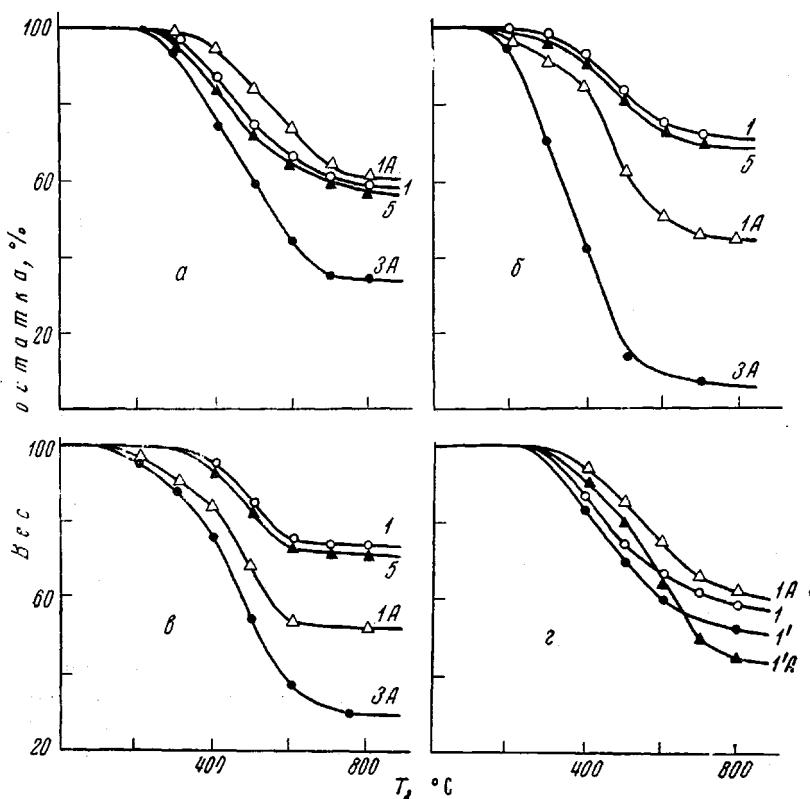


мена метильных радикалов фенильными в ряду  $R=R'=CH_3$ ;  $R=CH_3$ ;  $R'=C_6H_5$ ;  $R=R'=C_6H_5$ .

При сравнении полимеров этого ряда, имеющих одинаковые функциональности ( $\Phi_{Si}=2,33$ ;  $\Phi_x=2,67$ ), было установлено, что степень отверждения уменьшается при увеличении количества фенильных радикалов у атомов кремния, связанных с углеродным мостиком, т. е. накопление фенильных радикалов у атомов кремния, связанных с реагирующими группами, оказывает, по-видимому, определенные стерические препятствия при протекании реакции полиприсоединения.

Подтверждением этому служат также данные табл. 1 (полимеры 10 и 12, 15 и 16).

Рассмотрение термогравиметрических данных, полученных для полимеров, имеющих различные значения  $\Phi_x$ ,  $\Phi_{Si}$  и  $\Phi_\Delta$ , показывает, что тер-



Термогравиметрические кривые полимеров при нагревании на воздухе (а, в), в вакууме (б) и в атмосфере гелия (с). Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1 и 2. 1' и 1'A — соответствующие полимеры, в которых осуществлена блокировка групп Si-OH триметилхлорсиланом

мостабильность полимеров определяется главным образом степенью их структурирования, при этом замена силоксановых связей силэтиленовыми не оказывается на изменении термостабильности.

При сравнении полимеров, имеющих одинаковые значения  $\Phi_{Si}$  и  $\Phi_x$ , а также равные или близкие отношения  $CH_3/C_6H_5$  (табл. 1, полимеры 8, 9 и 11), видно, что замена в составе полимеров части метилфенилсилоксановых звеньев на диметильные или полная замена первых на звенья  $(C_6H_5)_2SiO + (CH_3)_2SiO$  не вызывает понижения теплостойкости.

Ступенчатое экранирование дисилэтиленовых группировок фенильными радикалами также не оказывает существенного влияния на термостабильность полимеров (табл. 1, полимеры 1, 7 и 8).

Для синтезированных полимеров с дисилэтиленовыми группами и их силоксановых аналогов была изучена также термостабильность методом термогравиметрии в вакууме, в инертной атмосфере и на воздухе.

При сравнении полученных нами полимеров с дисилэтиленовыми группировками и их аналогов с одинаковой функциональностью (общая функциональность полимеров с дисилэтиленовыми группировками соответствует функциональности аналогов) и с одинаковым соотношением  $CH_3/C_6H_5$ , было установлено, что термостойкость, определенная в присутствии кислорода воздуха, при функциональности, равной 2,66, выше у силоксанового аналога, нежели у полимера с дисилэтиленовыми группировками.

При меньшей функциональности (2,4) более термостойким является полимер с дисилэтиленовыми группировками (рисунок, а). В вакууме и в инертной атмосфере полимеры с дисилэтиленовыми группировками

являются более термостойкими (рисунок, б и в) при всех изученных значениях функциональности. Эти результаты свидетельствуют о том, что введение дисилэтиленовых связей обеспечивает повышение термостойкости полимеров в условиях, исключающих разрыв углерод — углеродных связей за счет их окисления.

Известно [3], что при термоокислительной и термической деструкции линейных полиоргансилоксанов с концевыми гидроксильными группами происходит разрыв связей  $-Si-O-Si-$  с образованием низкомолекулярных циклических продуктов. В связи с этим представляло интерес выяснить, как сказывается присутствие гидроксильных групп на термостабильности разветвленных силоксановых полимеров и полимеров, содержащих дисилэтиленовые группировки.

С этой целью был проведен синтез олигомеров, содержащих 3—4% гидроксильных групп, и осуществлена их последующая блокировка trimetilхлорсиланом.

Было установлено (рисунок, г), что в разветвленных силоксановых полимерах и в полимерах с дисилэтиленовыми группировками, в отличие от линейных полисилоксанов, при замене гидроксильных групп на trimetильные термостабильность уменьшается. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что блокировка гидроксильных групп trimetilхлорсиланом приводит к снижению функциональности и степени спирности полимеров.

### Экспериментальная часть

Олигомеры, содержащие связи  $Si-H$  и  $Si$ —винил, а также их силоксановые аналоги получали согидролизом соответствующих органохлорсиланов с последующей отмыкой до нейтральной реакции и отгонкой растворителя до содержания сухого остатка не менее 97% [1, 2].

**Реакция полиприсоединения.** К навеске полученного олигомера добавляли в виде 1%-ного раствора в изопропиловом спирте платинохлористоводородную кислоту из расчета  $10^{-4}$  моля кислоты на 1 моль винильных групп. Олигомер с введенным катализатором вакуумировали в течение 30—40 мин. при комнатной температуре и остаточном давлении 8—10 tor, после чего помещали в формы из алюминия или фторпластика. Отверждение проводили при  $150^\circ$  в течение 5—6 час.

**Определение степени отверждения.** Отверженный полимер истирали до порошкообразного состояния и просеивали на сите № 0,25, после чего навеску полимера экстрагировали в аппарате Сокслета бензolem в течение 30 час. После доведения образца до постоянного веса в вакууме при  $75-80^\circ$  определяли вес образца полимера и рассчитывали степень отверждения.

Блокировку гидроксильных групп проводили по методике [4] как в присутствии акцептора (пиридина), так и без него.

**Термогравиметрические исследования.** Исследования термоокислительной стойкости проводили методом ТГА на дериватографе со скоростью нагревания 4,5 град./мин на воздухе в интервале температур от комнатной до  $900^\circ$  при навеске 0,1 г.

Термогравиметрические исследования в вакууме и в атмосфере гелия проводили на установке, сконструированной на базе торзационных весов ВГ-200, помещенных в вакуумный эксикатор. Скорость нагревания — 4,5 град./мин при навеске 0,1 г.

Поступила в редакцию  
21 VI 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, В. В. Северный, Э. Ю. Гутцайт, К. А. Андрианов, Пласт. массы, 1966, № 1, 23.
2. А. А. Жданов, Э. Ю. Гутцайт, В. В. Северный, К. А. Андрианов, Труды совещания по кремнийорганическим соединениям, НИИТЭХим, вып. 3, 1966, стр. 147.
3. В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
4. В. С. Папков, Диссертация, 1968.