

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ С МЕТИЛ-
И ВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ЦЕПИ

**Андранинов К. А., Мясина В. М., Хананашвили Л. М.,
Копылов В. М., Мозгунов В. И.**

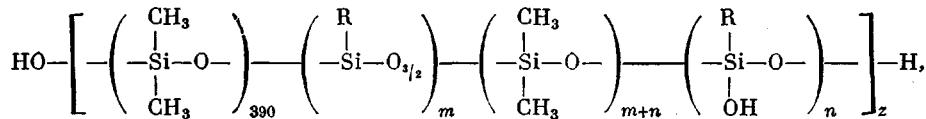
Установлено, что олигомерные диметилсилоксаны с метил- и винилсилесквиоксановыми звеньями в цепи, полученные с использованием органоацетоксисиланов, конденсируются при более низкой температуре, чем олигомеры на основе органохлорсиланов. С увеличением доли силесквиоксановых фрагментов в цепи скорость нарастания удельной вязкости полимеров уменьшается. Для полимеров, полученных с использованием органохлорсиланов, с повышением количества силесквиоксановых фрагментов в цепи степень разветвления в процессе реакции термической поликонденсации увеличивается. Обнаружена линейная корреляция между степенью разветвления и удельной вязкостью синтезированных полимеров.

Одним из направлений синтеза органосилоксанов является получение олигомеров и полимеров, содержащих линейные и силесквиоксановые фрагменты в полимерной цепи. Это дает возможность варьировать свойства олигомеров и полимеров в широких пределах [1, 2].

Целью настоящей работы было исследование свойств полимерных диметилсилоксанов с метил- и винилсилесквиоксановыми звеньями в цепи в зависимости от количества силесквиоксановых звеньев и природы исходных реагентов.

Полидиметилсилоксаны с метил- и винилсилесквиоксановыми звеньями в цепи были получены реакцией гетерофункциональной конденсации α , ω -дигидроксидиметилсилоксана со смесью равномольных количеств ди- и трифункциональных органохлор- или органоацетоксисиланов с последующей реакцией гидролитической поликонденсации продуктов первой стадии реакции. В качестве дифункциональных соединений были использованы $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ или $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$, а в качестве трифункциональных соединений — смеси CH_3SiCl_3 и $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ (мольное соотношение 4:1) или $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$. α , ω -Дигидроксидиметилсилоксан представлял собой олигомер со средним числом силоксановых звеньев ~ 390 и с $\eta_{\text{уд}}=0,18$. Соотношение α , ω -дигидроксидиметилсилоксана и мономерных соединений брали таким образом, чтобы число силесквиоксановых фрагментов k , обусловленных присутствием трифункциональных мономеров, составляло на одну молекулу олигомера СКТН от 5 до 280.

Полидиметилсилоксаны с метил- и винилсилесквиоксановыми фрагментами в цепи в общем виде можно представить следующим образом:



где $\text{R}=\text{CH}_3$ или $\text{CH}=\text{CH}_2$. В молекуле указанных олигомеров органосилесквиоксановые и диметилсилоксановые звенья могут находиться в различном состоянии, образуя разветвления, циклические, поликлинические

Таблица 1

Характеристики синтезированных олигомеров при среднем числе
диметилсиликсановых звеньев в молекуле СКТИ 390

Олиго- мер, №	Исходные мономеры	<i>k</i> *	<i>m</i>	<i>n</i>	$\eta_{\text{уд}}$	ОН-группы, %
I	Органохлорсиланы	5	—	—	0,24	0,06
II	То же	10	—	—	0,21	0
III	»	16	—	—	0,19	0,16
IV	»	40	—	—	0,13	0,39
V	»	93	—	—	0,06	—
VI	»	280	—	—	0,03	—
VII	Органоацетоксисиланы	10	6	4	0,22	0,43
VIII	То же	16	10	6	0,19	0,57
IX	»	40	26	14	0,15	0,83
X	»	93	60	33	0,14	1,51
XI	»	280	200	80	0,10	2,25

Таблица 2

Изменение удельной вязкости олигомеров за первые два часа реакции термической поликонденсации

<i>k</i>	$\Delta\eta_{\text{уд}}$ полимеров на основе		<i>k</i>	$\Delta\eta_{\text{уд}}$ полимеров на основе	
	оргanoхлор- силанов	оргanoацетокси- силанов		оргanoхлор- силанов	оргanoацетокси- силанов
5	0,050	—	40	0,015	0,050
10	0,040	0,670	93	0,005	0,040
16	0,020	0,100	280	0,003	0,020

ские и линейные фрагменты. Синтезированные олигомеры, характеристики которых приведены в табл. 1, представляют собой прозрачные бесцветные вязкие жидкости, растворимые в органических растворителях.

Как видно из табл. 1, с увеличением доли силескивиоксановых фрагментов удельная вязкость олигомеров уменьшается, а количество гидроксильных групп возрастает, причем в олигомерах, полученных с применением органоацетоксисиланов, содержание гидроксильных групп значительно выше, чем в соответствующих олигомерах, полученных с использованием органохлорсиланов.

При нагревании олигомерных диметилсиликсанов с метил- и винилсилескивиоксановыми звеньями в цепи происходит увеличение вязкости вплоть до их структурирования. Причем олигомеры, полученные с применением органоацетоксисиланов, конденсируют при более низкой температуре (130°), чем олигомеры, полученные с применением органохлорсиланов (180°).

Как видно из рис. 1 и табл. 2, скорость нарастания удельной вязкости полимеров за первые два часа уменьшается с увеличением количества силескивиоксановых звеньев в цепи.

Для полимеров, полученных с применением органоацетоксисиланов, эта зависимость соблюдается при дальнейшей поликонденсации вплоть до стадии гелеобразования. В случае же использования органохлорсиланов она нарушается и гелеобразование для полимеров с содержанием силескивиоксановых фрагментов 40, 93 и 280 начинается раньше, чем для полимеров с меньшим числом силескивиоксановых фрагментов.

Для всех рассматриваемых полимеров конечной стадией реакции термической поликонденсации является гелеобразование.

На примере продуктов, полученных с использованием органоацетоксисиланов, было найдено, что скорость нарастания вязкости и начало гелеобразования в значительной степени обусловлены долей фрагментов, содержащих гидроксильные группы, от общего числа трифункциональных звеньев. С этой целью было рассчитано число гидроксилсодержащих фрагментов на основании найденного содержания OH-групп (табл. 1). При этом предположили, что средняя величина z в предлагаемой выше формуле олигомера близка к единице, так как вязкость этих продуктов в незначительной степени отличается от вязкости исходного α,ω -дигидроксиздиметилсилооксана. Некоторое уменьшение вязкости олигомеров при уве-

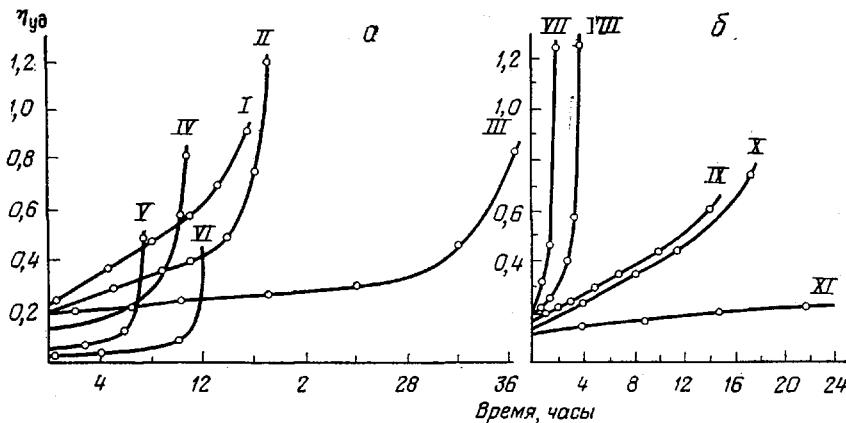
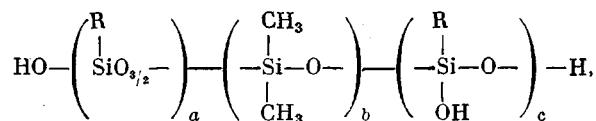


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c полимеров от продолжительности термической поликонденсации для различного количества силлесквиоксановых фрагментов в цепи. Полимеры получены с использованием органохлорсиланов (а) и органоацетоксисиланов (б). Здесь и на рис. 3–5 обозначения кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

личении содержания органоацетоксисиланов в исходной смеси можно объяснить наличием низкомолекулярных продуктов следующего строения:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, или $\text{CH}=\text{CH}_2$. Из данных табл. 1 видно, что при минимальном содержании силлесквиоксановых звеньев четыре звена из десяти содержат OH-группы, а при числе силлесквиоксановых фрагментов 280 — только 2,8 фрагмента из десяти. Уменьшение относительного содержания гидроксилсодержащих фрагментов совпадает с уменьшением скорости нарастания вязкости олигомеров. Из рис. 2 видно, что, за исключением полимера VII, скорость нарастания удельной вязкости уменьшается прямо пропорционально числу силлесквиоксановых фрагментов, приходящихся на одну гидроксильную группу.

Для олигомеров, синтезированных на основе органохлорсиланов, в процессе реакции термической поликонденсации при 180° проводили определение степени разветвленности полимеров по набуханию в толуоле их пленок, полученных вулканизацией перекисью бензоила. Было сделано предположение, что при сплавке размеры ячеек тем меньше, чем большее степень разветвления. Об относительном изменении размера ячеек можно судить по величине степени вулканизации (разветвления) $\alpha=1/Q$ [3], где Q — равновесная степень набухания, рассчитанная как отношение разницы веса набухшего и начального образцов к весу начального образца [4]. Была также проведена оценка размеров ячеек набухших образцов по урав-

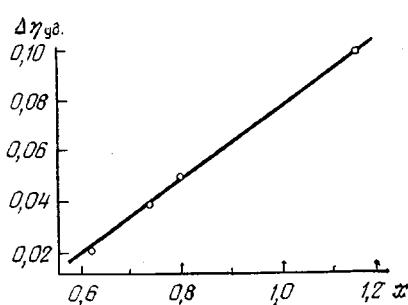


Рис. 2. Зависимость $\Delta\eta_{ud}$ полимеров от числа силсесквиоксановых фрагментов x , приходящихся на одну гидроксильную группу

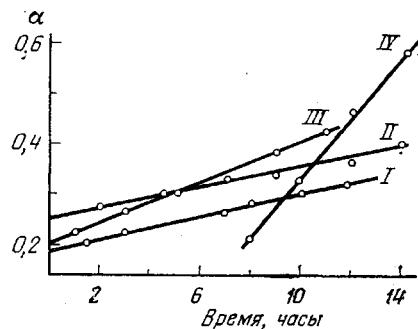


Рис. 3. Зависимость степени разветвления полимеров α от времени термической поликонденсации различных олигомеров

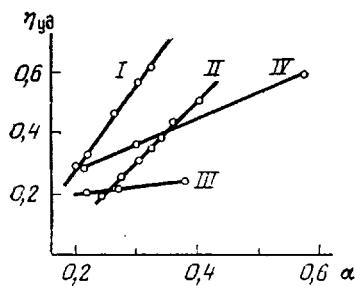


Рис. 4. Зависимость η_{ud} полимеров от степени разветвления для некоторых олигомеров

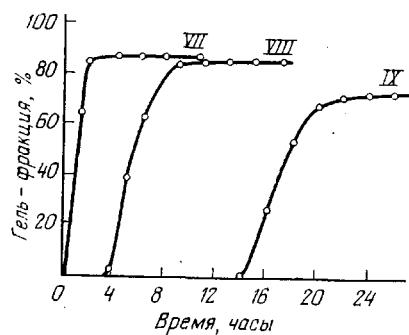


Рис. 5. Зависимость выхода гель-фракции от времени термической поликонденсации олигомеров VII–IX

нению Флори — Ренера [4], для которого значение константы Хаггинса $\mu=0,465$, характеризующей взаимодействие молекул полидиметилсилоксана с толуолом, взято из работы [5]. Расчет показал, что в процессе термической поликонденсации размер ячейки полимера уменьшается. Для получения пленок вводили одинаковое количество перекиси бензоила и вулканизацию проводили ниже температуры термической поликонденсации (150°), что позволило избежать влияния реакции поликонденсации на структуру полимера в процессе структурирования перекисью бензоила. Отдельными опытами было показано, что при отсутствии перекиси бензоила в данных условиях характеристики продукта не изменились.

При сравнении степени вулканизации олигомеров с одинаковой удельной вязкостью (0,28), но с различным количеством силсесквиоксановых фрагментов в цепи, равным 5, 10, 16, было найдено, что степень вулканизации увеличивается с увеличением содержания силсесквиоксановых фрагментов и значения ее равны 0,08, 0,09, 0,16 соответственно. Учитывая сделанное предположение, что степень вулканизации характеризует степень разветвления, можно сказать, что с увеличением содержания силсесквиоксановых фрагментов в цепи степень разветвления олигомеров также увеличивается.

На рис. 3 представлены зависимости степени разветвления олигомеров от продолжительности реакции термической поликонденсации для олигомеров с различным содержанием силсесквиоксановых фрагментов в цепи. Как видно из этого рисунка, с увеличением доли силсесквиоксановых фрагментов в цепи степень разветвления и скорость ее нарастания увеличиваются. При сравнении характеристик полимеров, полученных при реакции

термической поликонденсации, была обнаружена линейная корреляция между удельной вязкостью и степенью разветвления (рис. 4).

Для изучения процесса гелеобразования термическую поликонденсацию полимеров, полученных с применением organoакетоксисиланов, продолжали после перехода продукта в нерастворимое состояние. Было найдено, что с увеличением количества силлесквиоксановых фрагментов в цепи скорость гелеобразования и выход гель-фракции уменьшаются (рис. 5). Это можно объяснить большей способностью образовывать поликлинические структуры с увеличением содержания трифункциональных мономеров в исходной смеси и уменьшением концентрации концевых гидроксильных групп, за счет которых, как мы предполагаем, идет основной рост цепи.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 XII 1977

Литература

1. D. D. Mitchell, Пат. США 3280214, 1966.
2. M. Robert, C. Antonén, Франц. пат. 1430522, 1966.
3. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972, стр. 188.
4. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 7, 31, 1957.
5. A. M. Bueche, J. Polymer Sci., 15, 97, 1955.

POLYDIMETHYLSILOXANES WITH METHYL- AND VINYLSILSESQUIOXANE UNITS IN CHAIN

Andrianov K. A., Myasina V. M., Khananashvili L. M.,
Kopylov V. M., Mozgunov V. I.

Summary

The properties of dimethylsiloxane oligomers and polymers with methyl- and vinyl-silsesquioxane units in the chain have been studied depending on the quantity of silsesquioxane units and the nature of initial reagents. It has been found that oligomeric dimethylsiloxanes with methyl- and vinylsilsesquioxane units in the chain obtained by using organoacetoxy silanes are condensed at lower temperature than oligomers based on organochlorosilanes. It has been found out that the rate of increasing the specific viscosity of polymers decreases by increasing the part of silsesquioxane fragments in the chain. For polymers obtained by using organochlorosilanes it has been found that the degree of branching in the process of thermal polycondensation reaction increases along with the quantity of silsesquioxane fragments in the chain. There is a linear correlation between the branching degree and the specific viscosity of the polymers synthesized.
