

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. А. А. Аскадский, Г. В. Суров, В. А. Панкратов,  
Ц. М. Френкель, Л. И. Макарова, А. А. Жданов,  
И. В. Благодатских, А. В. Пастиухов

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИОЛОВ, МАКРОДИИЗОЦИАНАТОВ  
И СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

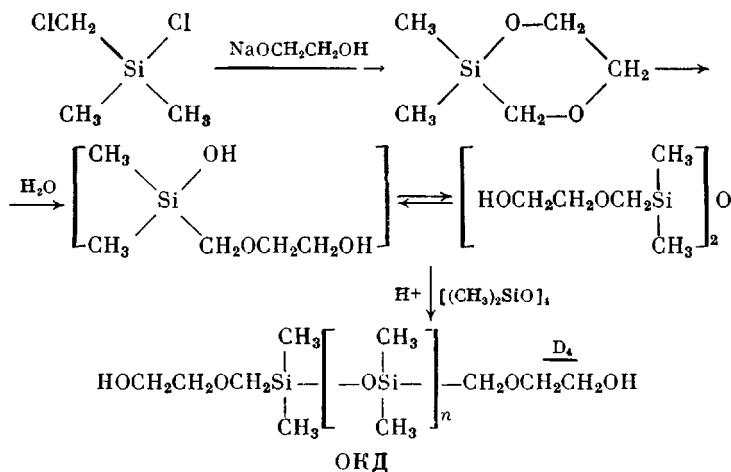
Синтезированы карбофункциональные кремнийорганические диолы, макродиизоцианаты и реакцией полиликлотримеризации получены сетчатые полимеры на их основе. Исследованы общие закономерности изменения свойств полимеров от длины кремнийорганических фрагментов. Показано, что свойства сетчатых полимеров на основе макродиизоцианатов и состав образующихся микродоменов зависят от длины межузловых фрагментов.

При получении полимерных материалов с высокими термическими показателями и механической прочностью широко используют сочетание в полимерной сетке жестких узлов и гибких межузловых фрагментов.

Ранее [1, 2] было исследовано формирование структуры и свойства сетчатых полимеров, синтезируемых полиликлотримеризацией карбофункциональных кремнийорганических макродиизоцианатов в растворе. Отмечено, что особенности формирования и свойств этих сеток существенно зависят от ММ олигомеров и их концентрации.

Цель настоящей работы — изучение общих закономерностей изменения свойств в широком диапазоне ММ ( $M_n = 280 - 3500$ ) исходных карбофункциональных кремнийорганических диолов, макродиизоцианатов и спицовых полимеров на их основе в отсутствие растворителя. Представляло несомненный интерес исследование структуры спицовых полимеров с учетом значительной несовместимости изоциануратных узлов и диметилсилоксновых межузловых цепочек.

Исходные олигокремнийсодержащие диолы (ОКД) синтезировали по схеме



Как видно из схемы, молекулярная масса ОКД регулируется соотношением дисилоксандиола и октаметилциклотрасилоксана  $D_4$ . Состав и стро-

Таблица 1

## Свойства карбофункциональных олигосилоксандиолов и макродиизоцианатов на их основе

$n^*$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$\bar{M}_n^*$	$\bar{M}_n$ (ПМР)	$\bar{M}_n$ (ГПХ)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ (ГПХ)	Доля циклов (ГПХ), %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>
	олигосилоксандиолы							макродиизоцианаты	
1,0	1,4450	1,013	282	—	—	—	—	1,5375	1,197
1,2	1,4438	1,012	295	—	—	—	4 **	1,5349	1,192
2,1	1,4387	1,010	362	361	—	—	—	1,5191	1,158
2,5	1,4365	1,008	394	389	—	—	—	1,5144	1,149
2,9	1,4344	1,006	421	408	—	—	—	1,5120	1,143
3,0 ***	1,4316	1,005	430	432	—	—	—	1,5125	1,142
3,2	1,4318	1,004	447	437	—	—	—	1,5075	1,137
5,4	1,4248	0,997	609	—	—	—	—	1,4851	1,101
6,2	1,4223	0,994	668	—	—	—	—	1,4810	1,092
7,1	1,4200	0,992	734	—	—	—	—	1,4747	1,083
8,9	1,4170	0,989	865	860	—	—	—	1,4615	1,072
9,2	1,4162	0,987	890	940	1150	1,33	8	1,4600	1,069
12,2	1,4138	0,984	1133	—	—	—	—	1,4520	1,057
15,1	1,4126	0,981	1323	1170	—	—	—	1,4460	1,048
15,6	1,4122	0,981	1360	—	1300	1,28	8	1,4450	1,047
16,6	1,4121	0,980	1438	1321	1250	1,31	9	1,4440	1,044
19,3	1,4110	0,977	1635	—	—	—	—	1,4408	1,040
21,4	1,4102	0,975	1789	—	—	—	—	1,4390	1,037
36,8	1,4072	0,966	2931	2442	2610	1,27	11	1,4300	1,015
43,7	1,4070	0,965	3438	3105	2790	1,30	9	1,4283	1,012

\* Рассчитаны по содержанию гидроксильных групп.

\*\* Определено по данным ГЖХ.

\*\*\* Индивидуальный диметилтетрасилоксандиол.

ение синтезированных олигодиолов, свойства которых приведены в табл. 1 устанавливали с помощью анализа концевых гидроксильных групп, элементного анализа, ПМР, ИК-спектров и метода ГПХ.

Как показывают ИК-спектры разбавленных (0,005 моль/л) растворов ОКД, в олигомерах отсутствуют силанольные группы ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. реакция протекает по схеме (1) без образования побочных продуктов.

Молекулярную массу ОКД рассчитывали по концевым гидроксильным группам, которые определяли методом ацетилирования с помощью уксусного ангидрида. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных и метиленовых групп в ПМР-спектрах олигодиолов также позволяло контролировать молекулярную массу ОКД, которая, как видно из табл. 1, удовлетворительно совпадала с ММ, рассчитанной по концевым группам.

Результаты элементного анализа олигодиолов свидетельствовали о небольших расхождениях значений, найденных экспериментально и рассчитанных, исходя из анализа гидроксильных групп.

Поскольку ММР исходных олигодиолов может оказывать влияние на физико-механические свойства и структуру сетчатых полимеров на их основе, представляло интерес исследовать ММР полученных ОКД. Как видно из табл. 1, найденные с помощью ГПХ среднечисленные ММ близки по значениям ММ, рассчитанным по содержанию концевых гидроксильных групп и результатам ПМР. Средняя полидисперсность диолов составила 1,3. Необходимо также отметить, что данные ГПХ свидетельствовали о присутствии в ОКД циклических продуктов (до 10%), состоящих в основном из  $D_4$  и циклов большей ММ (табл. 1).

Карбофункциональные кремнийорганические макродиизоцианаты (КМДИЦ) получены взаимодействием диолов с двумя молями 2,4-толуилидендиизоцианата (2,4-ТДИ). Вследствие большей реакционной способности изоцианатной группы, находящейся в *пара*-положении 2,4-ТДИ, можно ожидать образования телехелевых олигомеров следующего строе-

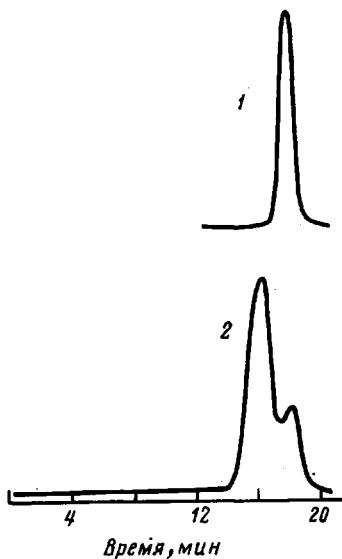


Рис. 1

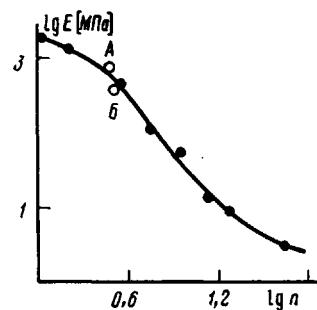
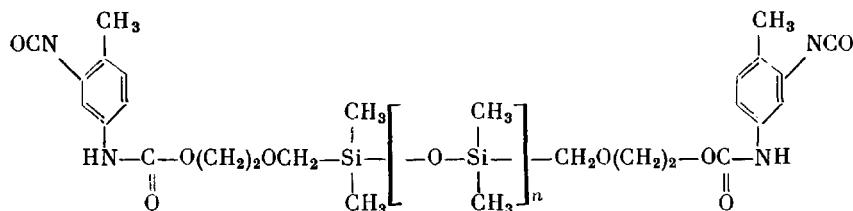


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы 2,4-ТДИ (1) и макродиизоцианата с  $n=7,1$  (2)

Рис. 2. Зависимость модуля упругости от числа диметилсилоксановых звеньев между узлами сетки сшитых макродиизоцианатов. А —  $n=3,0$ ; Б — смесь с  $n=3,8$

ния:



Полнота конверсии, оцененная по содержанию NCO-групп в аддукте, составила во всех случаях  $\sim 99\%$ . Однако в спектрах ПМР конечного продукта присутствовали не один, а по крайней мере три типа сигналов протонов метильных групп при бензольном кольце. Кроме того, при анализе спектров ЯМР С<sup>13</sup> макродиизоцианатов отмечено наличие сигналов свободного 2,4-ТДИ в количестве до 10%. Таким образом, спектры ЯМР позволили сделать предположение о возможном взаимодействии между гидроксильными группами диолов и изоцианатными группами 2,4-ТДИ, находящимися как в *пара*-, так и в *ортого*-положении.

Результаты гель-хроматографии макродиизоцианатов (рис. 1) также свидетельствовали о наличии свободного 2,4-ТДИ. Коэффициенты полидисперсности для КМДИЦ с  $n=7,1$  и  $n=8,9$  составили величину  $1,43 \pm 0,06$ .

Структурирование макродиизоцианатов проводили в условиях селективного протекания процесса полициклотримеризации [2]. Процесс контролировали по конверсии изоцианатных групп, оцениваемой методом ИК-спектроскопии, и по выходу гель-фракций при экстракции образцов полимеров хлористым метиленом в течение 24 ч. Соответствие величины золь-фракции (табл. 2) содержанию циклических продуктов в исходных диолах, а также отсутствие полос поглощения NCO-групп ( $2280 \text{ см}^{-1}$ ) и изоциануратных циклов ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах золь-фракций позволило предположить, что золь-фракция представляет собой в основном циклосилоксаны.

В результате реакции полициклотримеризации были получены прозрачные материалы, некоторые свойства которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Некоторые характеристики кремнийорганических полизиоциануратов

<i>n</i>	<i>d</i> (25°), г/см <sup>3</sup>	Содержание золь-фрак- ции, %	<i>M<sub>c</sub></i>	Объем повторяющегося фраг- мента сетки $\sum_i \Delta V_i$ , Å <sup>4</sup>	Коэффициент упаковки, <i>k</i>	Модуль упругости при 22°, МПа
1,0	1,233	1,1	945	859,1	0,675	1750
2,5	1,195	2,3	1113	1022,4	0,661	1030
3,2	1,180	2,9	1194	1101,3	0,656	470
5,4	1,140	3,1	1436	1337,1	0,639	180
6,2	1,136	5,6	1522	1421,4	0,639	120
9,2	1,100	—	1853	1743,7	0,623	37
12,2	1,081	—	2192	2073,6	0,616	12
19,3	1,050	5,4	2974	2836,0	0,603	7,5
43,7	1,019	11,9	5679	5471,6	0,591	3,0

Как видно из табл. 2, изменение числа диметилсиликсановых звеньев от 1 до 43 позволило варьировать значение величины модуля упругости от 1800 до 3,0 МПа.

При изготовлении материала с требуемыми физико-механическими характеристиками можно использовать смесь макродиизоцианатов с заранее известными ММ. Например, величина *n*=3,8 может быть получена смещением эквимольных количеств КМДИЦ с *n*=2,1 и 5,4. При этом надо было проверить, не приведет ли использование смеси к понижению физико-механических характеристик. На рис. 2 представлена зависимость логарифма модуля упругости  $\lg E$  сетчатых полимеров от числа *n* диметилсиликсановых фрагментов между узлами сетки. Значения  $\lg E$  полимеров, полученных на основе индивидуального диметилтетрасилюксандиола (рис. 2, точка А), и смеси олигомеров (точка Б), ложатся на одну и ту же зависимость. По-видимому, наличие такой полидисперсности слабо влияет на величину модуля упругости исследуемых полимеров.

При отверждении эквимольной смеси КМДИЦ с *n*=2,1 и 19,3 были получены уже непрозрачные материалы. Кроме того, при получении макродиизоцианатов и их последующей полицилотримеризации в присутствии избыточного 2,4-ТДИ непрозрачные образцы получали начиная с определенного избытка 2,4-ТДИ. Чем меньше ММ макродиизоцианата, тем больше должен быть этот избыток (17 и 60 вес. % для КМДИЦ с *n*=19,3 и 8,9 соответственно).

Как известно, прозрачность гетерофазных систем определяется размером входящих в их состав микрофаз. По-видимому, введение в макродиизоцианат с длинными диметилсиликсановыми цепочками макродиизоцианата с короткими кремнийсодержащими фрагментами или избытка 2,4-ТДИ, т. е. веществ, сильно отличающихся по содержанию ароматических фрагментов и способных образовывать более жесткую сетку, способствует формированию более крупных микродоменов, при определенных размерах которых полимер становится непрозрачным. В этой связи при исследовании температурной зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  динамическим механическим методом отмечено, что введение в макродиизоцианат *n*=5,4 20%-ного избытка 2,4-ТДИ приводит к смещению первого пика  $\tan \delta$ , характеризующего температуру стеклования кремнийсодержащей микрофазы ( $T_c=-79^\circ$ ), в более низкотемпературную область ( $T_c=-98^\circ$ ).

Были также определены по термодилатометрическим кривым коэффициенты линейного расширения  $\beta$  исследуемых материалов. Как видно из рис. 3, изменение числа диметилсиликсановых фрагментов от 1 до 6 приводит к значительному возрастанию величины  $\beta$ , которая в пределе приближается к величине  $\beta=2,9 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , соответствующей коэффициенту линейного расширения ПДМС.

Представляло интерес сравнить значения коэффициентов упаковки

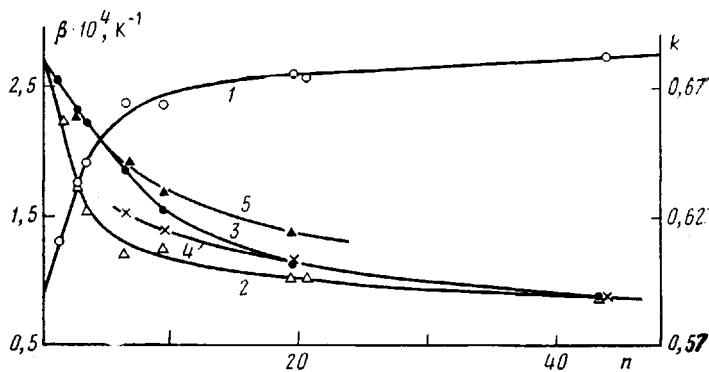


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного расширения  $\beta$  (1) и коэффициента упаковки  $k$  (2–5) сшитых полизиоциануратов от числа диметилсиликсановых звеньев  $n$  в межузловых фрагментах: 1 –  $\beta(n)$ ; 2 –  $k_1(n)$ ; 3 –  $k(n)$ ; 4 –  $k_2(n)$ ; 5 –  $k_2''(n)$

спитых полимеров, рассчитанных исходя из плотности [4] и представленных в табл. 2, и коэффициентов линейного расширения. В последнем случае расчет коэффициентов упаковки проводили по формуле

$$k_1 = \frac{k_0}{1+3\beta(293-T_0)}, \quad (1)$$

где  $k_0$  – значение коэффициента упаковки полимеров при  $T_0 \approx 6$  К, равное 0,731.

При сравнении их значений можно отметить (рис. 3) сближение значений  $k$  (кривая 3) и  $k_1$  (кривая 2) при  $n \rightarrow 0$  и  $n \rightarrow \infty$ . По-видимому, это связано с исчезновением микрофазового расслоения в системе [5].

Для расчета коэффициента упаковки  $k_2$  гетерофазной смеси, подчиняющейся правилу аддитивности, воспользуемся уравнением

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{k_b \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)} + \frac{1}{k_c (1+\alpha)}, \quad (2)$$

где  $k_b$  и  $k_c$  – коэффициенты упаковки микрообластей, находящихся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях;  $\alpha = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_b / \left(\sum_j \Delta V_j\right)_c$

отношение суммы ван-дер-ваальсовых объемов повторяющихся фрагментов сетки, входящих в высокоэластическую и стеклообразную микрообласти соответственно.

Расчет коэффициента упаковки микрофаз, находящихся при температуре испытания в высокоэластическом состоянии, проводили по уравнению

$$k_b = \frac{k_g}{1+3\beta_b(T-T_c)}, \quad (3)$$

где  $T_c$ ,  $\beta_b$  – температура стеклования и коэффициент линейного расширения микрофазы соответствующего состава;  $k_g$  – коэффициент упаковки при  $T=T_c$ .

Температуру стеклования  $T_c$  определяли методом вынужденных резонансных колебаний [6]. Экстраполяцией кривых 2 и 3 при  $n \rightarrow \infty$  найдено значение  $k_b=0,587$ , соответствующее коэффициенту упаковки ПДМС. Тогда из уравнения (3) следует  $k_g=0,660$ , что несколько меньше среднего значения коэффициента упаковки большинства полимеров ( $k_g=0,667$ ) при их температуре стеклования [4].

Рассмотрим случай, когда стеклообразную микрообласть образуют изоциануратные циклы и примыкающие к ним толуиленовые ядра. Для полизиоцианурата, образованного отверждением 2,4-ТДИ, коэффициент упаковки

ковки равен 0,681, а коэффициент линейного расширения для эластомерной микрофазы при больших  $n$  примем равным  $\beta_{\text{ПДМС}}=2,9 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Зависимость коэффициента упаковки  $k_2'$  от длины межузлового фрагмента такой гетерофазной системы с учетом

$$\alpha^{-1} = \frac{358,04}{392,86 + 108,15n} \quad (4)$$

имеет вид кривой 4 (рис. 3). Значения  $k$  совпадают с  $k_2'$ , начиная с  $n=19$ . Очевидно, для того чтобы значения  $k$  совпадали с  $k_2$  при меньших значениях  $n$ ,  $\alpha$  должны быть меньше расчетных (уравнение (2)). Это возможно при следующих условиях. В микрообластиах, находящихся в высокоэластическом состоянии, содержание углеводородных фрагментов с уменьшением  $n$  уменьшается и в пределе они содержат только диметилсилоксановые цепочки (зависимость  $k_2''$  от  $n$  представлена на рис. 3, кривой 5). Это несколько противоречит работе [5], в которой показано, что структура «втягивающихся» в домены отрезков не зависит от величины  $n$ , возможно, что не все межузловые фрагменты в силу конформационных затруднений участвуют в образовании кремнийсодержащих микродоменов, а только часть. Тогда можно оценить ее при условии, что  $\beta$  при уменьшении  $n$  понижается незначительно.

Рассмотрим случай, когда спицый полимер получен при отверждении макродиизоцианата с  $n=6,2$ , тогда  $\alpha=0,945$  и доля межузловых фрагментов, участвующих в образовании стеклообразной микрофазы  $\gamma$ , рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} \alpha^{-1} &= \frac{\left( \sum \Delta V_i \right)_y}{\left( \sum \Delta V_i \right)_x} = \frac{1}{\left( \sum \Delta V_i \right) / \left( \sum \Delta V_i \right)_y - 1} = \\ &= \frac{1}{(750,9 + 108,15n) / [358,04 + (392,86 + 108,15n)\gamma] - 1} \end{aligned} \quad (5)$$

В нашем примере  $\gamma=0,31$ .

Очевидно, чем меньше число диметилсилоксановых звеньев, тем меньше в силу конформационных затруднений доля межузловых фрагментов, участвующих в образовании эластомерной микрофазы. Тогда оставшаяся их часть должна значительно понижать температуру стеклования микродоменов, включающих изоциануратные узлы сетки. В частности, расчетная температура стеклования этих микродоменов для приведенного выше примера составляет  $-14^\circ$ . В то же время температура стеклования, определенная по пику тангенса угла механических потерь [6], при возрастании  $n$  от 1 до 9, меняется незначительно (от 130 до  $95^\circ$ ). Это возможно, как следует из расчета температуры стеклования, при условии, когда жесткие микродомены образованы главным образом изоциануратными узлами и углеводородными межузловыми фрагментами. Следовательно, повышение температуры стеклования кремнийсодержащей микрофазы при малых  $n$  происходит за счет значительного уменьшения конформационной подвижности диметилсилоксановых цепочек, вынужденных в силу малой совместимости с изоциануратными узлами сетки сегрегировать в отдельные микрообласти. Данные фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют в пользу высказанных предположений [5]. Так, уменьшение длины кремнийорганической цепочки в исходных макродиизоцианатах приводит к увеличению относительного содержания атомов кремния на поверхности, при этом содержание углерода по отношению к кремнию в поверхностном слое уменьшается.

1,1-Диметилсилан-2,5-диоксациклогексан (ГЦ) получали при взаимодействии хлорметилдиметилхлорсилана с мононатриевой солью этиленгликоля. Полученный ГЦ подвергали перегонке, отбирали фракцию с т. кип.  $135-136^\circ$  ( $n_D^{20}=1,4298$ ).

Дисилоксандиол получали в результате гидролиза свежеперегнанного ГЦ при мольном соотношении ГЦ:  $H_2O=2:1$ . Гидролиз проводили при  $45^\circ$  в течение 1 ч.

Продукт реакции перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 133–134°/400 Па ( $n_D^{20} = 1,4450$ ).

Для синтеза ОКД с большими ММ к полученному дисилоксандиолу добавляли расчетное количество октаметилциклотрасилоксана ( $T_{кип}=175^\circ$ ) и концентрированную серную кислоту ( $\rho=1,83$  г/л) из расчета 1%-ного ее содержания в смеси. Реакционную массу выдерживали при непрерывном перемешивании и температуре 50–60° в течение 8 ч. Продукты взаимодействия растворяли в серном эфире, серную кислоту отмывали водой до нейтральной реакции. Эфирный слой сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали и упаривали эфир на роторном испарителе. Оставшуюся воду отгоняли в виде азеотропа бензола с водой. Выход продукта составлял 90–95%.

Индивидуальный тетрасилоксандиол получали при взаимодействии 1,3-дигидрокситетраметилсилоксана с соответствующим количеством ГЦ. Катализатором реакции служил триэтиламин. Продукты взаимодействия подвергали перегонке, отбирая фракцию с т. кип. 135°/133 Па. 1,3-Дигидрокситетраметилдисилоксан получали в результате гидролиза диметилдихлорсилина в присутствии хлористого аммония при 0° и последующего его осаждения ( $T_{пл}=64^\circ$ ) путем насыщения раствора хлористым натрием.

Кремнийорганические макродиизоцианаты получали в атмосфере аргона при постепенном добавлении ОКД к двойному мольному избытку 2,4-ТДИ при температуре 60–70°. Полученные макродиизоцианаты представляли собой маслообразные жидкости светло-желтого цвета. Полноту прохождения реакции уретанообразования оценивали по содержанию NCO-групп в макродиизоцианатах (взаимодействием с избытком диизопропилендиамина и последующим титрованием соляной кислотой).

Анализ ММР ОКД проведен методом ГПХ на приборе ХЖ-1302 на колонках со стирогелем 2000, 700 и 350А в хлороформе, детектор – дифференциальный рефрактометр. Калибровку осуществляли по широким образцам ОКД с известным  $M_n$ , используя методику [7] и учитывая зависимость  $dn/dc$  от ММ.

Для анализа ММР макродиизоцианатов было проведено присоединение метанола по изоцианатным группам. Анализ проводили на приборе «Милихром-1» с колонкой Г-гель (макропористый сорбент на основе гидролизованного сополимера глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата). Растворитель ТГФ, спектрофотометрический детектор при  $\lambda=250$  нм. Калибровка по ПС-стандартам. ММ рассчитывали без учета свободного 2,4-ТДИ и поправкой на приборное уширение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 182.
2. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Макарова Л. И., Френкель Ц. М., Васильев Ю. В., Панкратов В. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 110.
3. Андрианов К. А., Макарова Л. И., Дмитриев В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1991.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 248.
5. Аскадский А. А., Суров Г. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Жданов А. А., Макарова Л. И., Маршалкович А. С., Радченко Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1517.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 330.
7. Szevczuk P. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1980. № 68. Р. 191.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
25.05.89

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

A. A. Askadskii, G. V. Surov, V. A. Pankratov, Ts. M. Frenkel',  
L. I. Makarova, A. A. Zhdanov, I. V. Blagodatskikh,  
A. V. Pastukhov

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOFUNCTIONAL ORGANOSILICON DIOLS, MACRODIISOCYANATES AND NETWORK POLYMERS ON THEIR BASIS

##### Summary

Carbofunctional organosilicon diols and macrodiisocyanates have been synthesized and by polycyclotrimerization the network polymers have been obtained from them. General regularities of the change of properties of polymers for various length of organosilicon fragments were studied. Properties of network polymers on the basis of macrodiisocyanates and the composition of formed microdomains were shown to depend on the length of intercrosslink fragments.