

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.718.5; 541.64 (075.8)

Г.О.Сіренко, М.І. Мартинюк, Н.Б. Готич

Хімія силіційорганічних полімерів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

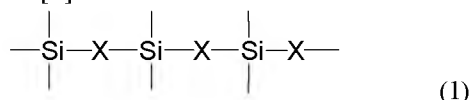
Стаття є оглядом літературних джерел інформації з хімії силіційорганічних полімерів. Розглянуто будова, склад та технологія отримання силіційорганічних полімерів, розглянуті такі класи силіційвмісних полімерів: поліорганосилоксани (алкіл- і арилполісилоксани), циклічні поліорганосилани, полікарбосилани, полікарбосилоксани, карбоданцієві силіційланцієві, поліорганосилоксани, поліорганотитано-силоксани, поліорганостанумсилоксани, поліорганостибійсилоксани, поліорганоборсилоксани, поліорган-офосфорсилани, а також хімії перетворення силіційорганічних полімерів.

Ключові слова: силіцій, полімер, силіційорганічні полімери, еластомери, композиційні матеріали, композитні матеріали, компаунди, отверджувачі, наповнювачі, гуми, каучук.

Стаття постуила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.

І. Будова і склад силіційорганічних полімерів

1.1. Будь-які еластомери, які містять атоми силіцію в молекулі, можна віднести до силіційорганічних полімерів. Але основне значення в якості еластомерів мають силіційорганічні полімери з атомами силіцію в головних ланцюгах. Головні ланцюги всіх найважливіших силіційорганічних еластомерів побудовані із атомів силіцію та інших атомів чи груп (атомів О, С, В...), що чергуються [1]:



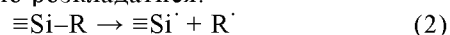
Важливе місце серед силіційорганічних еластомерів займають силоксанові каучуки, які основані на дисилоксановому зв'язку з киснем ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$).

Зв'язки ($\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$), які з'єднують органічні групи в силоксанових каучуках з головним ланцюгом, на відміну від зв'язків ($\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$), слабополярні, але енергії обох зв'язків близькі по величині (83-86 ккал/моль). Електрони алкільних груп сильно зміщені до силіцію.

Фізичні характеристики зв'язків ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) і ($\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$) визначають їх хімічні властивості. Так, полярність і велика енергія силоксанового зв'язку затруднюють його гомологічний розклад з утворенням вільних

радикалів ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ і $\equiv\text{Si}\cdot$). І, навпаки, в реакціях гетеролітичного розкладу зв'язок ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ більш реакційноздатний, ніж зв'язки $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ і $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$). Силоксани розкладаються в порівняно м'яких умовах сильними електрофільними і нуклеофільними реагентами: галогенідами бору, алюмінію, олова, сильними кислотами та іншими речовинами. Більш слабкі реагенти розривають силоксанові зв'язки тільки при дуже високих температурах або в присутності каталізаторів [1].

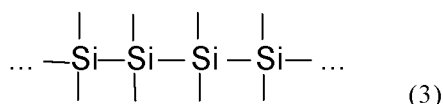
Зв'язок ($\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$), який має меншу енергію, ніж зв'язок ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) і менш полярний, може за високих температурах гомолітично розкладатися:



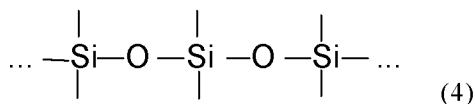
1.2. Щодо будови полімерів, то завдяки гнучкості силоксанових зв'язків і свободі обертання навколо них, а також їх полярності, молекули можуть мати різні конфігурації. Наприклад, молекула полідиметилсилоксану скручується утворюючи спіраль [1].

Основний ланцюг макромолекул силіційорганічних полімерів може складатись із ланок різної структури. Тому полімерні силіційорганічні сполуки поділяються в залежності від будови макромолекул на такі групи [1,5-7]:

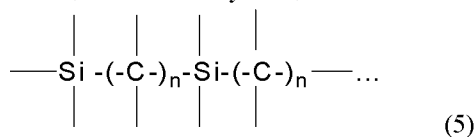
1) Поліорганосилани, основний ланцюг в яких складають тільки атоми силіцію:



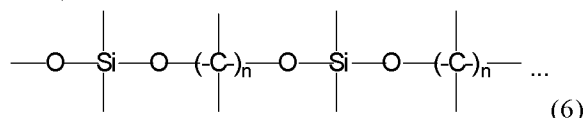
2) Поліорганосилоксани, для яких характерне чергування в основному ланцюзі атомів силіцію і кисню:



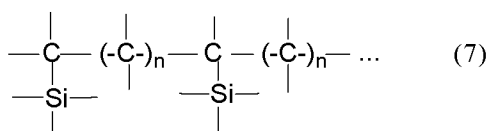
3) Полікарбосилани, що містять в основному ланцюзі атоми силіцію, які розділені ланцюжками із вуглецевих атомів:



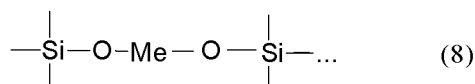
4) Полікарбосилоксани, які мають в основному ланцюзі силоксанові групи, що розділені вуглецевими ланцюжками:



5) Карболоанцюгові силіційорганічні полімери, в яких основний ланцюг складається із атомів карбону, а атоми силіцію містяться в бічних групах або відростках:



6) Поліорганометалсилоксани, макромолекулярні ланцюги яких включають крім атомів силіцію і кисню, атоми металів:



Силіконові еластomers складаються в основному з полімеру наповнювача та вулканізату (ці три компоненти часто називаються основною сумішшю); потім додаються антиоксиданти і деякі спеціальні добавки. Змінюючи компоненти і їх кількість, можна змінювати властивості кінцевого продукту в дуже широких межах [5,6].

1.3. Полімери.

1.3.1. Загальна характеристика

Від властивостей полімеру в значній мірі залежить термостійкість еластомеру, поведінка при низьких температурах, стійкість до корозії, озону і атмосферних чинників [1-10].

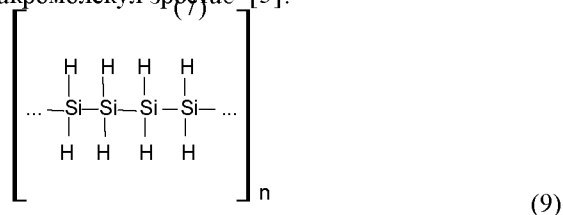
У залежності від типу полімеру може змінюватись також адгезія до органічних матеріалів, стійкість до розчинників і олів та здатність суміші вулканізуватись.

Для виготовлення силіконового каучуку, як правило, використовують полімери із середньою молекулярною масою 250.000 — 450.000 які стійкі до 250°C.

Із силіконових полімерів найширше використовуються лінійні диметилполісилоксани. Крім метильних радикалів еластomers можуть містити й інші аліфатичні замісники — етильпі, пропільні, бутильні радикали, галогенові замісники — хлоретил- і фторметильні радикали, а також галогензаміщені і прості фенольні радикали. Останні значно знижують температуру твердіння, що дає можливість використовувати еластomers цього типу в промисловості при низьких температурах. При вмісті вінільних радикалів покращуються механічні властивості полімерів (головним чином знижується залишкова деформація вулканізату). Ці полімери можна також вулканізувати сульфуром, як наприклад, бутадієн-стирольний каучук [1-10].

2. Поліорганосилоксани [5].

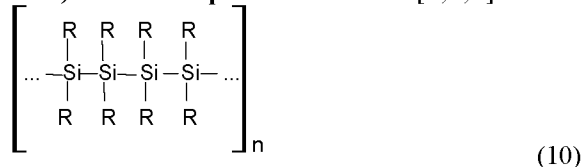
1) **Зв'язок** $\begin{array}{c} | \\ \text{---Si---Si---} \\ | \end{array}$ має відносну малу міцність, тому неорганічні полісилани під час нагрівання легко руйнуються під дією кисню та вологи повітря. Із зростанням молекулярної маси полісилану швидкість деструкції його макромолекул зростає [5].



2) **Якщо замінити атоми гідрогену на альکیلні або арильні радикали**, то міцність зв'язку

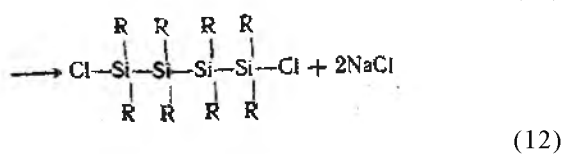
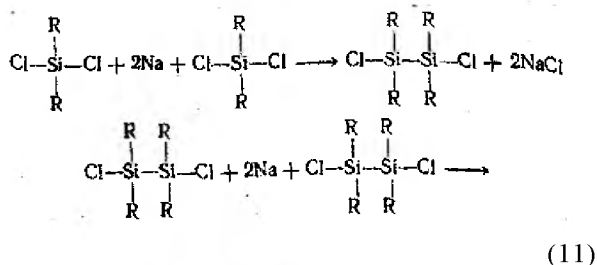
$\begin{array}{c} | \\ \text{---Si---Si---} \\ | \end{array}$ зростає і полімер у цілому стає більш стійким до різної дії зовнішніх чинників (води та хемічних реагентів, у тому числі кислот і лугів, температури, вологості повітря, тощо [5].

3) Алкіл- і ариполісилани [1,5,6].



де R=Alk або Ar розчинні у вуглеводнях, суміші з полібутадієнами та їх похідними, що дає можливість піднімати показники властивостей синтетичних каучуків [1,5-7,11].

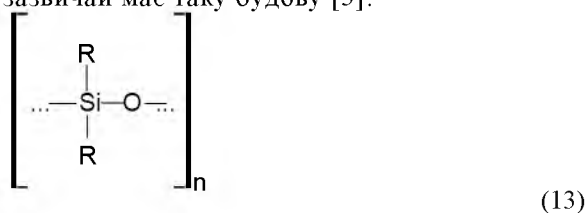
4) **Поліорганосилани** отримують поліконденсацією дигалогідзаміщених силанів за реакцією Вюрца [5]:



У залежності від умов реакцій Вюрца та вихідних мономерів молекули кінцевих поліорганосиланів можуть мати лінійну або циклічну будову [1,5].

3. Поліорганосилоксани [1,6,7].

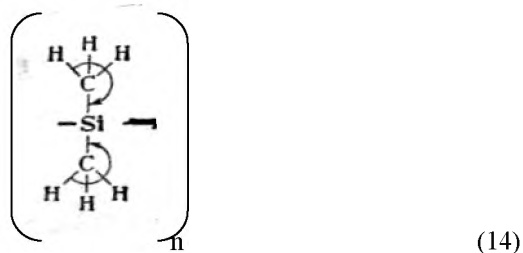
1) **Ланцюг поліорганосилоксанів** зазвичай має таку будову [5]:



де R=Alk або Ar – радикал.

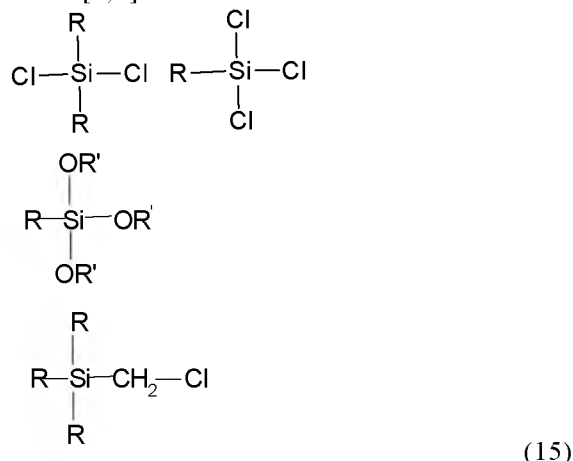
2) Si-O зв'язок має високу міцність, яка досягає значень 372, 625 кДж/моль (для порівняння міцність зв'язку C-C становить приблизно 245,347 кДж/моль [5]. Така висока міцність зв'язку пов'язана з його полярністю, завдяки чому ковалентний зв'язок наближається до йонного [1-5].

Дипольна будова силоксанової групи викликає її поляризацію зв'язку силіцію з карбоном, індукуючи в зв'язку (Si-C) [1,5-7], що відбувається схемою:

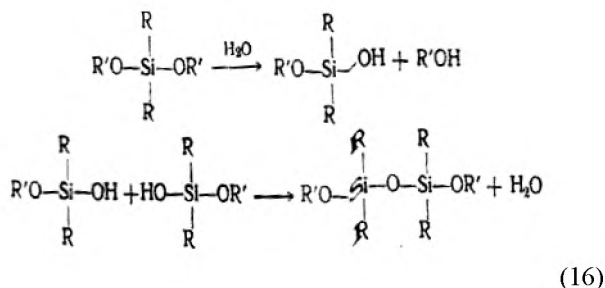


Такий розподіл дипольних моментів підвищує міцність зв'язку «карбон-силіцій» і надає, відповідно, їй високу стійкість до теплового впливу та окислюючої деструкції: полімери з такою будовою макромолекул витримують тривалий нагрів до 606-623K без суттєвого порушення зв'язків Si-O та Si-C [1,5,7], що наглядно підтверджується такими даними [1,5] табл.1.

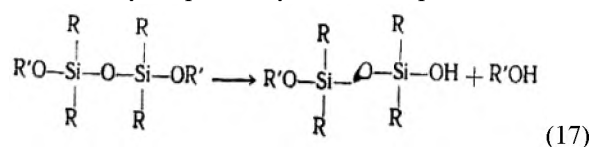
3) **Поліорганосилоксани** отримують гідролізом алкіл- або арилхлорсиланів або алкіл- та арил- заміщених етерів ортосиліцій кислоти [1,5]:



Продукти гідролізу нагрівають у присутності каталізатора до утворення полімера. Механізм полімеризації поліорганосилоксанів у першому наближенні описаний рівняннями (на початковій стадії потрібно невелика кількість H₂O):



Далі гідроліз відбувається за рахунок води, що утворилася у наслідок реакції (17):



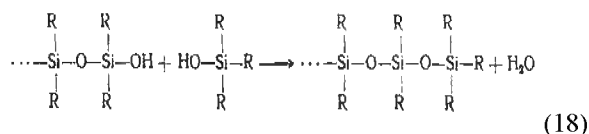
4) **Алкіл- та арилсиландіоли** утворюють лінійні полімери, а силантриоли – полімери просторової будови [1,5,7]. Гідроліз алкоксиланів протікає тим швидше, чим більше води введено у зону хімічної реакції [1,5,7].

5) **Поліконденсаційні процеси силанів**, що утворилися, прискорюють речовини, що орбують вологу або хімічні сполуки, що

з'єдналися з водою: сірчана кислота, галоїдні сполуки з фосфором, бор, етери борної кислоти, аміни, оксиди металів, гелі силікатів тощо.

6) Молекулярна маса полімерів зростає із збільшенням часу поліконденсації, але швидкість цієї реакції з часом зменшується. Для досягнення високої молекулярної маси кінцевого продукту поліконденсації необхідно ретельно піддавати очищці вихідний полімер, від навідь слідів примісних сполук, які здатні обривати зростання макромолекулярного ланцюга або

викликати процеси циклізації. Наприклад, за досить малої кількості триалкілсилану в силандіолі, щоби ріст макромолекули припинився [6]:

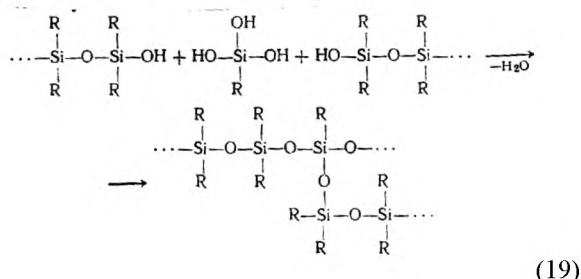


Таблиця 1

Втрата маси поліізопренового каучука та полідиметилсилоксана за термічним впливом [1,5]

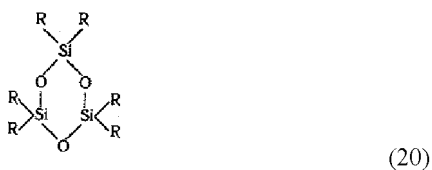
№ з/п	Полімер	Термічна дія		
		Температура, К	Час витримки, доба	Втрати маси, %
1	Поліізопрен	423	0,5	10,5
2	Полідиметилсилоксан	423	80	0,4
3	Полідиметилсилоксан	473	80	6,0
4	Полідиметилсилоксан	523	53	11,4

Нааявність малої кількості силантриола, щоби була порушена лінійність ланцюга макромолекули, так як впровадження його скалок у ланцюг приводить до утворення просторових макромолекул за схемою [5,6]:



7) Процеси утворення полімерних циклів, які відбуваються одночасно з реакціями поліконденсації можна загальмувати введенням у реакційну суміш сірчаної кислоти (за поліконденсації алкілсиланів) або алкоголятів лужних металів (за прліконденсації арилсиланів) [6].

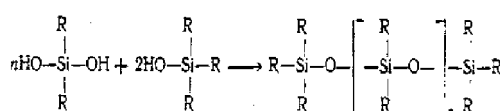
8) Лінійні полісилоксани з максимальною молекулярною масою отримують полімеризацією циклічних силандіолів [5,6]:



Для лінійних полісилоксанів, які

отримують полімеризацією циклів і які використовують для отримання синтетичних каучуків, молекулярна маса повинна досягати від 600.000 до 900.000 і може досягати 2.000.000 [5,6,7].

9) В'язкі полісилоксанові рідини з відносно малою молекулярною масою отримують поліконденсацією діалкілсиландіолів з триалкілсиланом [5-6]:



10) Високополімерні сполуки, які придатні для отримання високогнучких, термостійких і термостабільних гум, отримують поліконденсацією диметилсиландіола, ретельно очищеного від домішок, щоби запобігти утворення циклічних сполук.

Отриманий полімер змішують з наповнювачем (TiO₂ чи SiO₂), які підвищують механічну міцність полімеру. Далі додають у суміш перекис для утворення (наприклад, перекисбензоїла) для наступної вулканізації гуми полісилоксана для утворення сітчастої будови каучука [5-6].

11) Властивості лінійних поліорганосилоксанів визначаються [1,3,6,7]:
а) хімічною будовою;

- б) об'ємом атомів у головному ланцюзі;
- в) природою груп замісників, тощо;
- г) величиною міжмолекулярної взаємодії;
- г) гнучкістю ланцюга.

12) Специфічна форма макромолекул лінійних полісилоксанів визначає низку тільки їм притаманні властивості [5-13]:

а) низька механічна міцність, яка мало змінюється з температурою;

б) висока еластичність, яка набагато перевищує еластичність карбонгідрогенних полімерів;

в) висока морозостійкість, у т.ч. й еластичність за низьких температур, яка значно вища, ніж карбонгідрогенних полімерів;

г) високі діелектричні властивості, які близькі до таких властивостей неполярних полімерів;

г) розчинність в неполярних розчинниках, незважаючи на високу полярність ланцюгів макромолекул.

13) Ці специфічні властивості лінійних полісилоксанів пояснюються [5-13] спіральною формою макромолекул, взаємною компенсацією диполей в окремих ланцюгах спіралі макромолекули та переферійним розташуванням неполярних радикалів, які «капсулюють» головний ланцюг макромолекули.

14) Малі зміни міцності під час розтягування або під час нагрівання зразків полісилоксана (порівняно з їх міцністю до розтягування або нагріву). Цей ефект полісилоксана пояснюють тим [5-13], що подовження спіралей макромолекул під час розтягування зразка, яке приводить під час нагріву – зростання енергії міжмолекулярного значення, що компенсує зростання відстані між макромолекулами полісилоксана.

15) Відносно рідких полімерів силоксана, які застосовуються як мастильні оливи, їх в'язкість, наприклад полідиметилсилоксана, з підвищенням температури макромолекули полімера стають більш рухливими, спіралі макромолекул поступово розкручуються і зростає полярна взаємодія між ланками сусідніх ланцюгів макромолекул [5-6].

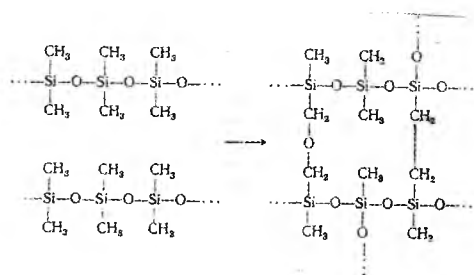
В'язкість карбонгідрогенних олив дуже швидко зменшується з підвищенням температури, що пояснюють [5,6] зростанням відстані між макромолекулами).

Цим же пояснюють [5-13]. Малу зміну границі міцності полідиметилсилоксана за різних температур порівняно з органічними полімерними оливами.

16) Лінійні поліорганосилоксани можна перетворити у полімери просторової будови шляхом додавання до нього пероксидів або

гідрогенпероксидів та нагріву суміші до 433-473K. Унаслідок розпаду пероксидних або гідрогенпероксидних сполук кисень за високої температури оксидує карбонгідрогенні радикали поліорганосилоксана та здійснює з'єднання кисневими «містками» окремі полімерні ланцюги (одночасно відбувається відщеплення атомів водню і утворення етиленових «містків» за схемою [5,6]:

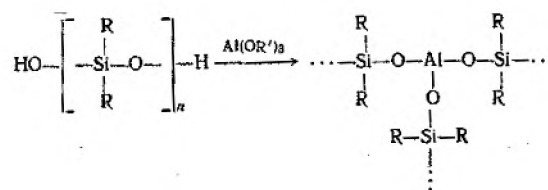
(22)



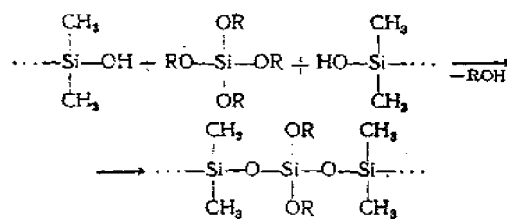
Зростання кількості поперечних зв'язків приводить до зменшення розчинності та пластичності полімеру. Але разом з тим зростають кількість бічних хімічних реакцій, унаслідок яких відбувається деструкція макромолекул, окисація вуглеводневих радикалів та утворення внутрішньомолекулярних циклів [5-13].

17) Низькотемпературна вулканізація або твердіння лінійних поліорганосилоксанів здійснюють при дії алкооксисполук Al, Ti, Pb з утворенням макромолекул [5-13].

(23)



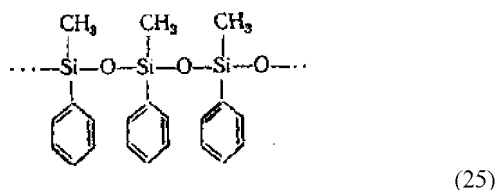
18) Взаємодія полісилоксанів з тетраетоксисиланом в присутності стануморганічних сполук за кімнатних температур приводить до утворення механічно міцних полімерів [5.6]:



(24)

19) Для отримання термічно стійких

твердих композитів на основі поліорганосилоксанів застосовують сполуки з арильними групами [5,6], наприклад, метилфенілсилоксан:



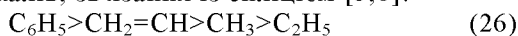
Технологія такого процесу має такі операції:

- а) готують розчин полімеру;
- б) змішують його з пероксидом;
- в) покривають цим розчином наповнювач (дисперсний або волокнистий)- графіт, скло, азбестове або карбонове волокно, жмут волокон, повсть, стрічки, ленти, тканини;
- г) видаляють нагріванням розчинник із наповнювача;
- г) формують (пресуванням) заготовку, яку термообробляють за 433-473К;
- д) термообробляють виріб за більш низьких температур;

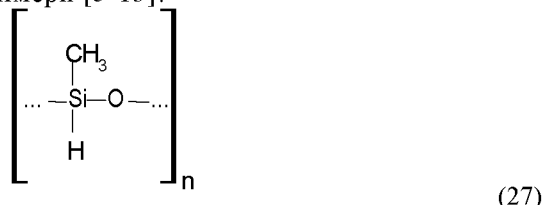
20) Фізико-механічні властивості виробів із поліорганосилоксанів залежить від [5-13]:

- а) кількості та виду радикалів, зв'язаних з атомами силіція;
- б) співвідношення в полімері карбонових та силіція атомів;
- в) розміру бічних органічних радикалів;
- г) ступеня полімеризації вихідного полімера;
- г) форми і кількості наповнювача;
- д) температури і часу полімеризації тощо.

21) Термічна стійкість за 300-450⁰С поліорганосилоксанів зменшується у ряді радикалів, зв'язаних із силіцієм [5,6]:

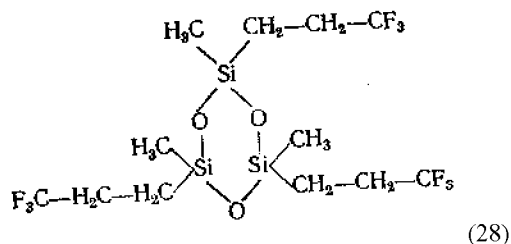


22) Поліконденсація метилгидридсиландіола з диметилсиландіолом отримують полімери [5-13]:



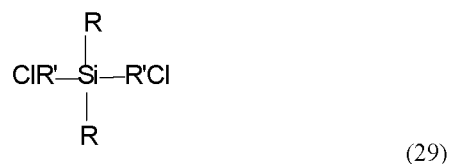
23) Полімеризацією циклічних силосанів, органічні радикали яких містять атоми флюору, отримують каучуки та гуми з високою оливо- та бензиностійкістю, морозостійкістю та хімічною стійкістю [5-13]. Полімеризацію проводять в атмосфері сухого

азоту або інертних газів за 423К, у присутності NaOH, на протязі 30 хв. [5,6]:

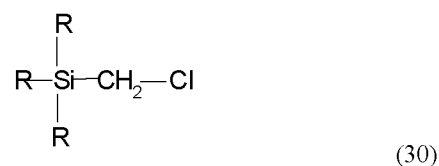


4. Полікарбосилани та полікарбосилоксани

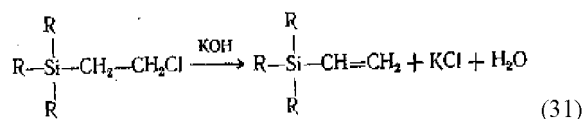
1) Полікарбосилани та полікарбосилоксани синтезують поліконденсацією галоїдоподібних тетраалкілсиланів [5,6]:



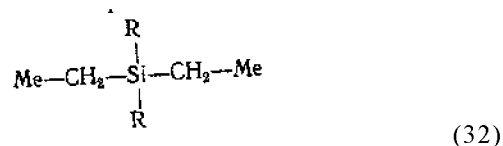
Рухливість атомів галоїда у реакціях заміщення визначається їх віддаленням від атомів силіція при цьому галоїд (хлор) який знаходиться у α -положенні:



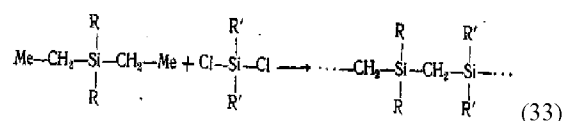
найбільш стабільний, так як міцно утримується з-за поляризації силіцій-карбоновим зв'язком [5,6], у той час як β -хлорзаміщені алкілсилани відщеплюють HCl, перетворюючи в алкілсилани [5-13]:



2) α -заміщені галоїднохідні алкілсиланів утворюють з Mg I Li металоорганічні сполуки [5-13]:



які легко входять у хімічну реакцію з дихлорсиланами, утворюючи полімер, у головному ланцюгу якого чергуються атоми силіцію і карбону [5,6]:

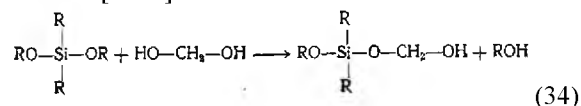


3) Для малостійкого β -хлорзаміщених алкілсиланів властиві хімічні реакції відщеплення HCl, заміщення галоїда, реакції

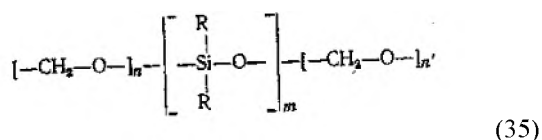
поліконденсації та полімеризації [5-13]. Якщо створити умови запобігання побічних процесів, то можна провести «чисту поліконденсацію» [5].

4) Високу термостійкість полімеру досягають чергуванням у головному ланцюзі ланок діалкілсилану з ланками ариленів [5-13].

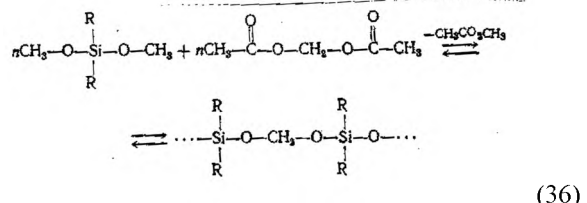
5) Синтез полікарбосиланів проводять за хімічною реакцією [5,6] взаємодії діалкоксисиланів з метиленгліколем зі схемою [5-13]:



Але ця реакція (34) супроводжується паралельно взаємодією ланцюгів з виходом полісилоксана з поліоксиметеленом, а також утворенням продуктів їх сумісної поліконденсації [5,6]:



Попередити утворення побічних продуктів (35) необхідно проводити синтез полікарбосиланів із вихідних продуктів-диметоксидиалкілсиланів та метиленглікольдіацетатом [5,6] за схемою:



Цей процес (36) ускладнений зворотністю цієї хімічної реакцією, тому для одностороннього прямого процесу необхідно метилацетат видалять із зони реакції, що ще додатково ускладнює проведення процесу (36).

II. Карболанцюгові силіційорганічні полімери

1) Карболанцюгові силіційорганічні полімери отримують полімеризацією органосиланів, які містять ненасичені органічні радикали [5-13]:

- а) винілсилан
- б) алілсилан
- в) метаакрилометиленсилан

Для проведення вільнорадикальної полімеризації з винілсиланом та алілсиланом, окрім ініціаторів радикальної полімеризації та каталізаторів катіонної полімеризації необхідний високий тиск та пероксидні ініціатори [5,6].

Подвійний зв'язок в органічному радикалі

алкіленсилана, яка знаходиться у β-положенні алільного радикала по відношенню до атома силіція, є більш активна – легко приєднує Br і HBr [5-10]. Із збільшенням кількості алільних радикалів у молекулі мономеру активність кожного подвійного зв'язку зростає [5-13].

2) Під тиском 343,23 МПа за температури 403 К винілсилоксани у присутності пероксидів полімеризуються з утворенням рідин, а під тиском 652,14 МПа утворюється високомолекулярний полімер полівинілсилоксан з молекулярною масою 5000-8000 (при цьому ступінь перетворення становить 20-30%) [5,6].

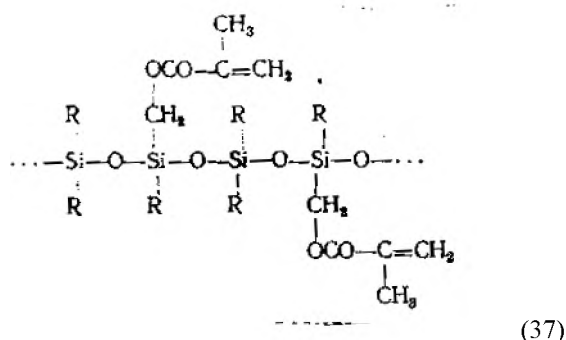
3) Діалілсилоксани і триалілсилоксани полімеризуються за 403 К і тиску 539,37 МПа у присутності пероксидів, утворюючи нерозчинні скловидні 423 К [5-13].

4) На основі ненасичених силанів методом аніонної полімеризації в присутності TiCl₄ та (CH₃)Al за 333-343К синтезові високомолекулярні стереорегулярні полімери з високим ступенем кристалічності, наприклад, моноалілсилан [5,6] з температурою топлення 400К, який у повному об'ємі розчиняється у н-гептані [5-13]. У зв'язку з тим, що у такому полімері зберігаються у великій кількості зв'язки «силіцій-гідроген», тому при дії температури 243-253К та кисню або води чи спирту він перетворюється у полімер з просторовою структурою [5,6].

5) Для синтезу полімера з високою термічною і хімічною стійкістю застосовують вихідний мономер алілтриметилсилан за вище описаних умов [5-13]. Подальше фракціонування його отримують полімер [5,6], (вихід 70%) з температурою топлення ізотактного поліалілтриметилсилоксана 623-633 К, густиною 0,874-0,876 г/см³, числом в'язкості полімера у розчині тетраліна, яке дорівнює 50 за 408 К [5].

6) Під час заміни винільної або алільної груп акриловою або метаакриловою групами подвійний зв'язок, ще більше віддаляється від атома силіція, що підвищує активність цього зв'язку в реакції полімеризації.

7) Утворення нерозчинних сітчатих полікарбосилоксанів відбувається частковою оксидацією полімери і за заміною двох радикалів у сусідніх ланцюгах оксигеновим зв'язком між ними (цей процес вимагає застосування оксидантів та тривалого нагрівання за 433-473К або введенням у бокові ланки ланцюгів макромолекул метилакрил або метилметаакрилатних груп і перетворення лінійного полісилоксана [5]:

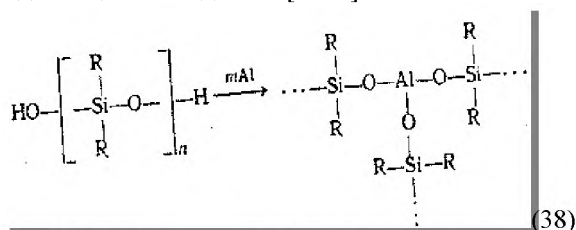


У сітчатий полімер у результаті міжмолекулярної полімеризації ненасичених бокових ланок і для цього достатньо введення малої кількості пероксиду бензоїла та нагріву полімеру до 333-373 K [5-13].

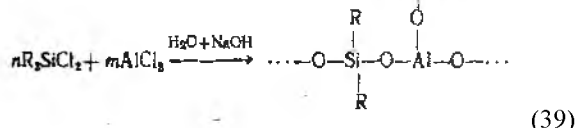
III. Поліорганометалосилоксани

3.1. Поліорганоалюмосилоксани

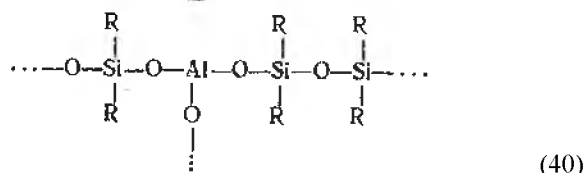
1) Синтез поліорганоалюмосилоксанів оснований на взаємодії алюмінію з низькомолекулярним продуктом поліконденсації силандіолів [5-13]:



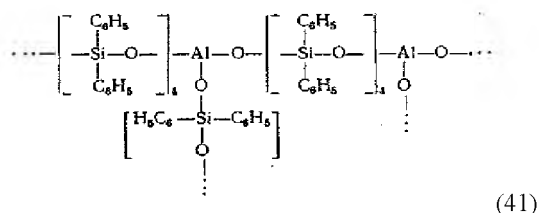
2) Синтез поліорганоалюмосилоксанів заснований також на хімічній реакції між хлорсиланами та трихлористим алюмінієм у лужному середовищі за схемою [5]:



3) За будовою головного ланцюга макромолекул поліорганоалюмосилоксани нагадують неорганічні алюмосилікати, але відмінність полягає у тому, що ланцюг алюмосилоксану оточений органічними радикалами[5]:



наприклад, фенільними радикалами у поліфенілалюмосилоксані:



4) Властивості поліорганоалюмосилоксанів [5-13]:

а) розчинність у органічних розчинниках;
 б) їх поведінка за високих температур аналогічна властивостям сілоксанових полімерів просторової будови: вони не переходять у в'язкотекучий стан, спікаються під час нагріву до 773K;

в) термомеханічні криві аналогічні кривим термостійким полімерам та їх композитам;

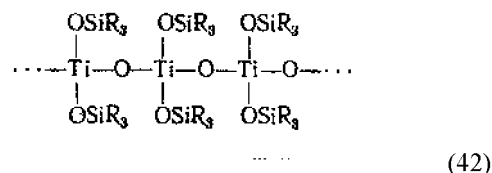
г) вони належать до відносно низькомолекулярним полімерам: молекулярна маса дорівнює 2200-2500; окремі фракції 4000;

г) поведінка такого полімеру за високих температур не відповідає низькій молекулярній масі.

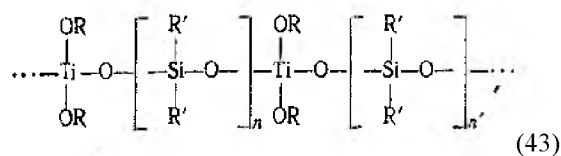
3.2. Поліорганотитаносилоксани

1) Поліорганотитаносилоксани отримують під час сумісного гідролізу монотитанових силіційорганічних сполук та етерів ортотитанової кислоти з наступною поліконденсацією продуктів гідролізу за 473 K [5-13]. За кими процесами утворюється два типи поліорганотитаносилоксанів[5]:

а)



б)

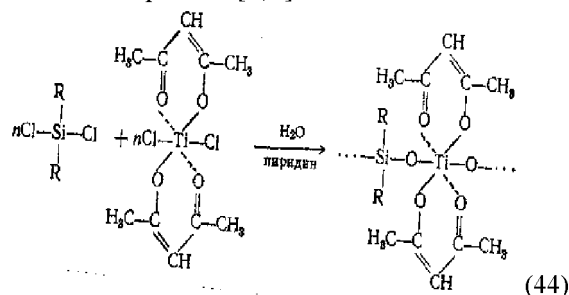


де n, n' = 5-30.

2) Співвідношення силіцію та титану в кінцевому полімері може змінюватись у широких в залежності від їх кількості у вихідних реагентах [5].

3) Сумісним гідролізом діалкіл- (арил)-дихлорсиланів з тетраалкоксититаном не реалізуються полімери лінійної будови з-за того, що зв'язок Ti-O-C гідролітично нестійкий, тому у хімічних реакціях гідролізу з діалкіл- (арил)-дихлорсиланом додають біс-(ацетилацетонат)-дихлортитан [5-13]. Така реакція відбувається при

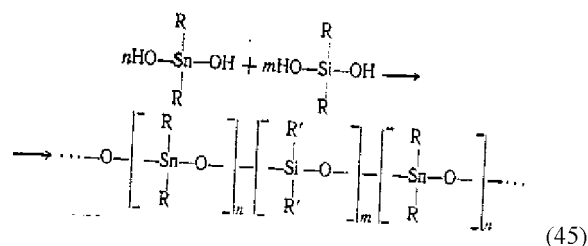
нааявності пірідина [5,6]:



Вихід полімера досягає 70,5%, співвідношення атомів Ti:Si=1:1, температура склування досягає 50⁰С, якщо R₁=R₂=-CH₃ й 318К, якщо R₁=-CH₃, а R₂=-C₆H₅ після 30 хв. нагріву за 473К полімер втрачає свою пластичність [5-13]. Термостійкість отвердженого полімеру досягає 773 К [5,6].

3.3. Поліорганостанумсилоксани

1) **Аморфні, скловидні, розчинні полімери** поліорганостанумсилоксани отримують при сумісній поліконденсації силандіолів з діалкілгідроксиданумом за схемою [5-13]:

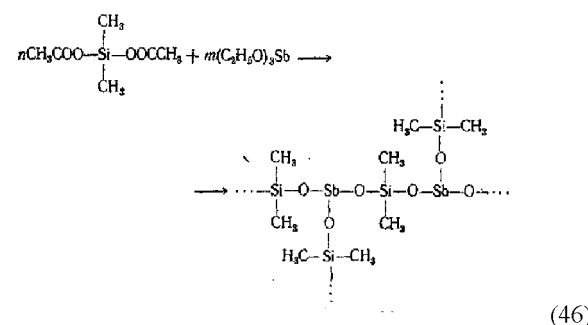


2) За цим методом отримують полімери з молекулярною масою від 1000 до 5000, вони непластичні, температура топлення становить 323-343К, полімери водостійкі, але легко гідролізуються низькоконцентрованими розчинниками кислот [5].

3.4. Поліорганостибійсилоксани

1) **Поліорганостибійсилоксани** отримують синтезом диметилсиландиацетату з триоксистибієм за схемою [5,6].

2) Утворюється полімер з регулярним чергуванням атомів Si та Sb у головному ланцюзі. За 373 К реакція (46) протікає швидко з виходом полімера 90%, легко гідролізується водою у присутності кислот [5,6].



2) Утворюється полімер з регулярним чергуванням атомів Si та Sb у головному ланцюзі. За 373 К реакція (46) протікає швидко з виходом полімера 90%, легко гідролізується водою у присутності кислот [5,6].

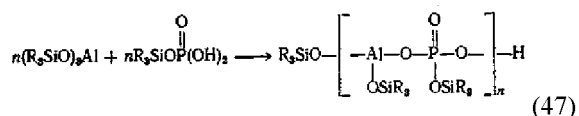
3.5. Поліорганоборсилоксани

1) Аналогічно до (46) протікають реакції з алкоксисполуками В або Sn із естерами ортотитанової кислоти [5-13]:

2) У всіх 3-х випадках (В, Sn, Ti), утворюються тверді, аморфні, нерозчинні плімери, які легко гідролізуючі у низькоконцентрованих розчинах кислот, з термічною стійкістю біля 473 К [5,6].

3.6. Поліорганофосфорсилоксани

Під час взаємодії аланоорганосилоксанів з кислотими силанфосфатами отримують полімери поліорганофосфорсилани [5,6] за схемою:



Реакція протікає за 473-493К.

3.7. Відомі полімери, які містять у головному ланцюзі, окрім атомів Si та O, атоми Zr, Ge, Pb, тощо [5,6].

3.8. Для отвердження поліорганометалосилоксанових полімерів застосовують різні солі металів, металоорганічні сполуки етери борної кислоти, тощо [5,6].

IV. Хімічні перетворення силіційорганічних полімерів.

1) Відомі два напрямки хімічних перетворень силіційорганічних полімерів:

а) заміщення атомів гідрогену в органічних радикалах певними функціональними групами;

б) реакції з гідроксильними групами на кінцях полісилоксанових макромолекул [5,6].

2) **Органічні радикали макромолекул** можна піддати галогенуванню або сульфуруванню [5,6].

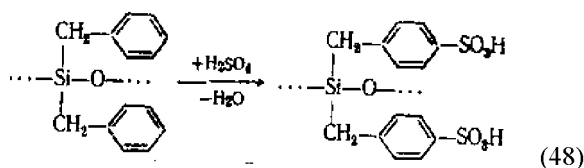
3) **Введення у силіційорганічний полімер** полярних груп викликає зростання міжмолекулярної взаємодії, що сприяє збільшенню механічних міцнісних властивостей полісилоксанових полімерів [5,6]. Разом з цим знижується хімічна і термічна стабільність полімера.

4.1. Введення галоїда в ароматичний радикал полімера приводить до збільшення полярності полімера, не впливає на його термічну стабільність, приводить до збільшення міжмолекулярної взаємодії, що збільшує механічну міцність, твердість, але разом з тим зменшується пластичність полімера [5,6]. Збільшення атомів хлору в макромолекулі приводить до зменшення і,

навіть, при введенні 3 атомів хлору в кожен фенольний групу поліарилсилоксану, повністю втрачається горючість [5,6].

4.2. Сульфування полісилоксанів, атоми силіцію, які безпосередньо зв'язані з фенольними групами, приводить до відщеплення органічних радикалів.

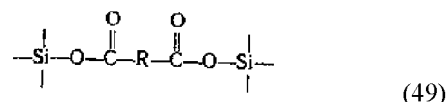
4.3. Алкілполісилоксани більш стійкі до дії концентрованих розчинників кислот, тому немає до них застережень відносно гідролізу, й можна вводити сульфогрупи у такі поліорганосилоксани, фенольні групи яких приєднуються до силіцію через алкільну групу, наприклад у дибензилполісилоксан [5-13].



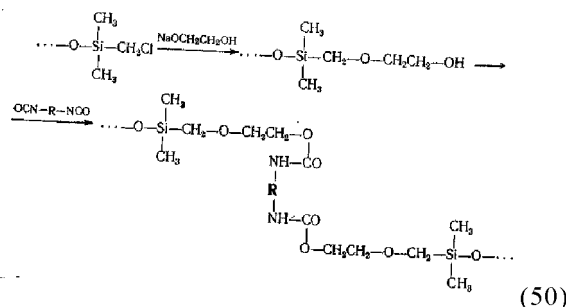
4.4. Під час взаємодії ацетооксіалкілполісилоксанів з поліфункціональними спиртами у молекули мономеру можна вводити певні функціональні групи, наприклад епоксигрупи [5-13].

4.5. Низькомолекулярні полісилоксани можуть взаємодіяти з карбоновими кислотами, діолами, з дигалоїдозаміщеними

сполуками з утворенням у полімерному ланцюзі нових ланок, наприклад [5-13]:



4.6. Низькомолекулярні полісилоксани реагують з діізоціанатами, утворюючи високомолекулярні лінійні полімери з уретановими ланками [5-13]:



Частота розташування уретанових ланок визначається ступенем полімеризації вихідного полісилоксана [5]. Для таких полімерів (56) температура склування становить 183К, температура текучості 433К, за кімнатних температур ці полімери каучукоподібні [5-13].

Використані літературні джерела інформації

1. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. /Ред. В.И.Пахомов. – Москва: Госхимиздат, 1960, – 711 с.
2. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. /Ред. Е.В. Шемастина. – Москва: Химия, 1972. – 224 с.
3. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. – Москва: Химия, 1966, – 235 с.
4. Горонівський І.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Критичний справочник по хімії. – Київ: Наукова думка, 1987, – 87 с.
5. Лосев І.П., Тростянська Е.Б. Хімія синтетических полімерів. Изд. 2-е – Москва: Химия, 1964, – 636 с. – Гл. V. Елементорганіческіе полімери: Кремнійорганіческіе полімери. – с.533-555.
6. Лосев І.П., Тростянська Е.Б. Хімія синтетических полімерів. 3-е изд. – Москва: Химия, 1971, – 617 с.
7. Милс Р.Н. Льюис Ф.М. Силиконы. /Пер. с англ. В.И.Пахомова, Ред. Ф.В.Рабинович/. – Москва: Химия, 1964, – 256 с.
8. Пашенко А.А. Кремнійорганіческіе покриття холодного отвердження. /Ред. М.Н.Ческадова, М.С.Хойнацкий/ – Київ: Вища школа, 1972, – 80 с.
9. Справочник по пластическим массам: в 2-х том / Под ред. В.М.Катаева, М.С. Попова, Б.И. Сажина./ – Москва: Химия, 1975, – Т.2., – 568 с.
10. Справочник по пластическим массам: у 2-х том. Т.1./Под ред. М.И.Гарбара, Н.М.Егорова, М.С.Акутина – Москва: Химия, 1967, – 463 с. – Т.2./Под ред. М.И.Гарбара, В.М.Катаева, М.С.Акутина – Москва: Химия, 1969. – 518 с.
11. Хімія і технологія кремнійорганіческіх еластомерів /проф.В.О. Рейхсфельда. – Ленинград: Химия, 1973, – 176 с.
12. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. / Под ред. В.А. Каргина, М.С. Акутина, Е.В. Вонского и др. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972, – Т.1., – 1224 с.

13. Энциклопедия полимеров в 3-х т. / Под ред. В.А. Кабакова, М.С. Акугина, Н.Ф. Баксева и др. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977, – 514 с.
14. Паквин А.М. Химия и технология полимеров. – №2. – 1959, – 33 с.
15. Стеклопластики. Сборник под ред. Я.Д. Аврасина и др. Оборонгиз. 1960.
16. Тростянская Е.Б., Венкова Б.С., Пластические массы, №8, – 1961, – 16 с.
17. Тиниус К., Пластификаторы. /Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Р.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской. – Москва: Химия, 1964. – 916 с.
18. Пластические массы. Сборник трудов НИИ пластмасс. Москва: Химия, 1970. – с.22,30
19. Гугов И.И., Швалов А.Ю.// Высокомолекулярные соединения. Краткое сообщение; 1990. – Т. 32. – №7, – 527-529 с.
20. Куксін А.М., Лебедев Є.В., Нестеров А.Є., Мужев В.В.// Полімерні композиційні матеріали. 2003. –Т. 26. – №2, – 54-56 с.
21. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Пер. с англ. под ред. Н.В.Александрова. – Москва: Энергия, 1973, – 416 с.
22. Межиковский С.М. Полимер – олигомерные композиты. – Москва: Знание. 1989, – 32 с.
23. Копань В.С. Композиційні матеріали. – Київ: Пульсари, 2004, – 200 с.
24. Каннельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Свойства и применение.Справочник /Ред. Л.Б.Мясникова. – Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.
25. Кинетика и механизм реакции образования полимеров: Сб.праць Ін-та хімія високомолекулярній соединений НАНУ. – Київ: Наукова думка, 1977. – 142 с.
26. Успехи в области синтеза элементарорганических полимеров: Монография /Авторы: В.В.Коршак, С.В. Виноградова, В.А. Замятина и др./Прд ред. В.В.Коршака. – Москва: Наука, 1966. – 248 с.
27. Мохняк Л.Я. Вплив поліорганосилоксанів на властивості ароматичного поліаміду: Дипл. роб. на магістра (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2008. – 68 с.
28. Симовонюк Л.М. Стисливість мінеральних олив і поліорганосилоксанів: Дипл. роб. спеціаліста (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2008. – 52 с.
29. Крупа Н.І. Реологічні та антифрикційні властивості поліорганосилоксанів: Дипл. робота магістра (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2005. – 121 с.