

На правах рукописи

Царева Анна Валериевна

**Синтез полимеров
гидросилилированием
олигодиметилсилоксанов с различным
расположением винильных и
гидридных групп**

02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Научный руководитель
д.х.н., проф. Киреев Вячеслав Васильевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Сидоров В.И.
доктор химических наук, профессор Папков В.С.

Ведущая организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится _____ на заседании
диссертационного совета Д 212.204. _____ в РХТУ
им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в _____ .

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 200 ____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Клабукова Л.Ф

2006-4
19737

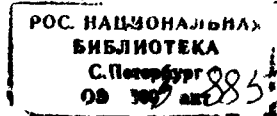
2194859

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из наиболее перспективных реакций получения кремнийорганических полимеров является гидросилилирование - присоединение группы Si-H по кратной связи в присутствии катализаторов. Этот способ позволяет разработать не только экологически чистый, но и экономически выгодный, высокоскоростной процесс получения многих силиконовых материалов: гелей, резин холодной и горячей вулканизации, компаундов. Несмотря на обширный экспериментальный материал по гидросилилированию, накопленный к настоящему времени, остаются невыясненными многие вопросы, связанные с влиянием на скорость гидросилилирования и свойства образующихся полимеров состава и строения каталитической системы, строения участвующих в реакции винил- и гидридсодержащих полиорганосилоксановых компонентов. Изучение этих фактов в реальных полимерных системах осложняется также из-за возможности протекания побочных реакций. Основные закономерности гидросилилирования могут быть выявлены при исследовании этого процесса на примерах взаимодействия олигометилгидрид- и олигометилвинилсилоксанов, моделирующих реальные системы.

Цель работы – установление закономерностей процессов образования и путей регулирования свойств эластомерных материалов, получаемых по реакции гидросилилирования полидиметилвинилсилоксанов органогидрид-силоксанами в присутствии комплексов Pt(0) и Pt(II).

Научная новизна. Реакционная способность групп Si-H и Si-винил при гидросилилировании в присутствии перспективных комплексов Pt(0) и Pt(II) зависит от их положения в основной цепи. Гидридсилоксаны с концевой связью $\equiv\text{Si-H}$ проявляют большую активность по сравнению с гидридсилоксанами, содержащими указанную связь в основной цепи. С понижением содержания метилгидридсилокси-звеньев в основной цепи происходит симбатное уменьшение скорости реакции, но реакционные системы достигают более высоких конечных степеней конверсии. Активность олигометилвинилсилоксанов определяется природой катализатора, строением и составом используемого олигометилгидридсилоксана.



Установлен ряд активности использованных платиновых комплексов и выбраны наиболее перспективные катализаторы гидросилилирования.

Изучено пролонгирующее влияние ацетиленовых спиртов $C_3 - C_6$ на гидросилилирование олигомерных органосилоксанов. Установлено, что в результате введения ацетиленового спирта происходит временная блокировка катализатора, приводящая к появлению индукционного периода и незначительному понижению активности катализаторов. Наибольшую пролонгирующую способность проявляют спирты с β -положением ОН - групп относительно тройной связи и наличием электродонорных заместителей у атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Уменьшение степени окисления атома платины в каталитическом комплексе ($Pt^{+2} \rightarrow Pt^0$) также повышает пролонгирующую эффективность спиртов.

При сшивке α , ω - дивинилолигодиметилсилоксанов с помощью α , ω - дигидридолигодиметилсилоксанов индукционный период и скорость нарастания вязкости на активном участке не зависят от начальных ММ олигомеров. Показано, что наиболее высокомолекулярный продукт образуется при соотношении $SiH / SiVi \leq 3$. Проведено сравнение экспериментальных средневесовых молекулярных масс с расчетными по теории Флори и найдено хорошее соответствие между ними.

Изучены закономерности процессов образования кремнийорганических гелей по реакции гидросилилирования α - и α , ω - винилсодержащих олигодиметилсилоксанов с функциональностью от 1,4 до 2,0 полифункциональными органогидридсилоксанами. Установлено, что для всех реакционных систем при соотношениях $SiVi / SiH \leq 1$ выход геля соответствовал расчетному по теории Флори, а при $SiVi / SiH > 1$ наблюдаются значительные отклонения в сторону уменьшения реального выхода геля по сравнению с вычисленными.

Практическое значение работы. Разработаны рецептуры силиконовых резин аддиационной сшивки на базе каучука СКТВ: определена оптимальная концентрация катализатора, подобраны каталитическая и сшивающая системы. Найдено, что оптимальные прочностные характеристики вулканизата достигаются уже на первой стадии процесса.

Для промышленного производства предложены составы силиконовых резин бесперекисной вулканизации пищевого и медицинского назначений (резиновые смеси серий «Пентасил - 16XX, -66XX и -56XX»). Подобраны оптимальные режимы для их переработки.

Полученные результаты использованы при разработке каталитических систем для одно- и двухкомпонентных резиновых смесей, применяемых в производстве высоковольтных изоляторов («Пентасил-3305» и «Пентасил-3306»).

Апробация работы. Основные положения и результаты были представлены на Международной конференции «Прогресс в современной металлоорганической химии и катализе» (Москва, 26-30 мая, 2003), XI международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва, 16-20 мая 2005), X Всероссийской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (Москва, 26-30 мая 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи, 4 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Основная часть диссертации содержит 106 страниц, в том числе 24 иллюстрации, 15 таблиц и библиографический список использованной литературы, содержащей 123 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Сравнительная реакционная способность органосилоксанов в гидросилировании, катализируемом комплексами Pt(0) и Pt(II).

В работе применяли индивидуальные винилсилоксаны: 1-винил-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{SiOSiMe}_3$ (**ВК-2**)¹ и 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**BC-3**), а также олигомерный продукт **ВК-89** общей формулы $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{Si}[\text{OSiMe}_2]_8\text{OSiMe}_3$.

¹ Здесь и далее первая буква в обозначении силоксана указывает на функциональную группу (В-винил, Г-гидрид), а вторая – на ее расположение в молекуле (К-концевое, С-серединное). цифра соответствует числу атомов Si

В качестве сливающих агентов использовали α,ω -дигидро-олигодиметилсилоксан $\text{HMe}_2\text{Si}[\text{OSiMe}_2]_{12}\text{OSiMe}_2\text{H}$ (ГК-14) и олигометилгидрид-диметилсилоксан $\text{Me}_3\text{Si}\{[\text{OSiMeH}]_1[\text{OSiMe}_2]_4\}_8\text{OSiMe}_3$ (ГС-42) с концевыми триметилсилильными группами и статистическим распределением диметильных и метилгидридных силоксановых звеньев в мольном соотношении 4:1.

В работе применяли следующие платиновые комплексы: бис-(η^1 -1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)-диплатина(0) $[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{O}]_2\text{Pt}_2^0$ (ВП-1), бис-(дициклопентадиен-этокси)- μ ’-диэтоксидиплатина(II) (ДЦПД-Pt-OEt), бис-(дициклопентадиен-хлор)- μ ’-дихлорплатина(II) (ДЦПД-Pt-Cl), циклоокта-1,5-диен-платина(II)дижелезо-гексакарбонилбиссульфид (ЦОД-Pt-Fe).

Гидросилилирование проводили в системах с различным сочетанием винил- и гидридолигосилоксанов при эквивалентном соотношении функциональных групп и температуре 80 °С в системах 1-4 и 50 °С – в системе 5 (табл. 1). Концентрация катализатора в реакционной смеси составляла 2-2,1 млн. долей в пересчете на Pt ($10,2 \times 10^{-6}$ моль/л).

В табл. 1 приведены скорости соответствующих реакций, вычисленные по наклону линейного участка кинетической кривой при конверсии от 10 до 60%

Таблица 1. Скорость реакции гидросилилирования органосилоксанов с различным расположением функциональных групп (80°С для систем 1-4 и 50°С для системы 5. $c_{\text{кат}}=10,2 \times 10^{-6}$ моль/л)

Система	Исходные вещества	$w \times 10^3$ (моль/л · с)		
		при использовании катализаторов		
		ДЦПД-Pt-Cl	ДЦПД-Pt-OEt	ЦОД-Pt-Fe
1	ГК-14 + ВС-3	3,91	1,77	0,28
2	ГК-14 + ВК-2	1,78	1,23	0,15
3	ГС-42 + ВС-3	0,37	0,36	0,03
4	ГС-42 + ВК-2	0,39	0,29	0,05
5	ГС-42 + ВК-89	0,020	0,013	0,019*

* Катализатор ВП-1.

Сопоставление скоростей реакций, приведенных в табл. 1, показывает, что для всех исследованных катализаторов системы с олигогидридсилоксаном с

концевыми группами $\equiv\text{Si-H}$ проявляют наиболее высокую активность в реакции гидросилилирования.

Иная картина наблюдается при изменении строения винилсодержащего реагента для исследованной группы катализаторов: его реакционная способность зависит как от положения винильной группы, так и от типа используемого катализатора и сшивающего агента.

Ряд активности комплексов платины в исследованных системах выглядит следующим образом:



Для того, чтобы проверить достоверность приведенных выше закономерностей для длинноцепных силоксанов, мы заменили ВК-2 в системе 4 на ВК-89 (система 5). Сопоставление катализаторов в системах 4 и 5 показало, что ряд активности катализаторов в системе 5 сохраняется.

2. Зависимость реакционной способности олигометилгидриддиметилсилоксанов от содержания метилгидридных звеньев

Изучение сравнительной реакционной способности гидридсилоксанов (ГС) формулы $\text{Me}_3\text{Si}\{[\text{OSiMeH}]_a[\text{OSiMe}_2]_b\}_n\text{OSiMe}_3$ с различным соотношением метилгидрид- и диметильных групп в реакции гидросилилирования проводили для ВС-3, содержащего серединную винильную группу и являющегося моделью винилсодержащих силоксановых каучуков, которые составляют основу резиновых смесей. В качестве гидридсодержащих реагентов в работе использовали следующие олигометилгидриддиметилсилоксаны со статистическим распределением метилгидридсилоксизвеньев: ГС-40/52² ($a = 0,25$, $b = 40$), ГС-30/52 ($a = 0,67$, $b = 30$), ГС-20/52 ($a = 1,5$, $b = 20$), ГС-10/52 ($a = 4,0$, $b = 10$), ГС-23/52 ($a = 1,17$, $b = 23$), а также олигометилгидридсилоксан состава $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{MeHSiO}]_{50}\text{SiMe}_3$ (ГКЖ-94М). Гидросилилирование проводили при температуре 50 °С и эквивалентном соотношении функциональных групп.

² Дробь N / M в обозначении диметилметилгидридсилоксана (ГС) соответствует соотношению в нем звеньев $\text{SiMeH} / (\text{SiMeH} + \text{OSiMe}_2)$.

На примере системы ГС-30/52+BC-3 было установлено, что каталитическая активность комплексов Pt(0) (ВП-1) и Pt(II) (ДЦПД-Pt-Cl и ДЦПД-Pt-OEt) одинакова, поэтому в последующих экспериментах по исследованию кинетики гидросилилирования различных ГС мы использовали только ВП-1.

Анализ полученных результатов (табл. 2) показал, что всем гидридсилоксанам, за исключением ГС-10/52, требуется приблизительно одинаковое время для достижения 50%-ной конверсии. Однако скорость реакции понижается с уменьшением содержания метилгидридных групп в ГС. Вместе с тем зависимость конечной конверсии гидридсилоксана, достигаемой реакционными системами за одинаковое время (10 ч.), от содержания метилгидридсилокси-звеньев проходит через максимум при соотношении $\text{OSiMeH} / \text{OSiMe}_2 = 1 / 1,17 - 1,5$. Приведенные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о наличии стерического влияния в исследуемом процессе: с уменьшением расстояния между метилгидридсилокси-группами возможность реакции всех связей Si-H с BC-3 понижается вследствие достаточно большого размера молекулы винилсилоксана, участвующего в гидросилилировании.

Таблица 2. Скорости реакции и максимальные значения конверсий, достигаемые за 10 ч, при гидросилилировании BC-3 олигогидридсилоксанами ГС различного состава в присутствии ВП-1 (50°C , $c_{\text{кат}}=10,2 \times 10^{-6}$ моль/л)

Гидридсилоксан	w, моль/л·с, 10^5	Максимальная конверсия, %
ГКЖ-94М	126,2	70
ГС-40/52	87,9	66
ГС-30/52	31,8	82
ГС-23/52	31,3	90
ГС-20/52	19,1	89
ГС-10/52	6,6	85

Приведенные значения скоростей гидросилилирования на прямолинейном участке кинетической кривой при конверсии до 50% для всех исследованных гидридов (табл. 2) позволяют сделать заключение, что наиболее подходящими для использования в роли сшивающих агентов являются метилгидриддиметилсилоксаны, причем оптимальным по скорости реакции и конечной конверсии является соотношение $\text{OSiMeH} : \text{OSiMe}_2 = 1 : 1,17$

3. Влияние ацетиленовых спиртов на гидросилилирование органосилоксанов в присутствии комплексов платины.

Наиболее широко используемыми и перспективными регуляторами активности платиновых катализаторов гидросилилирования, придающими системе эффект пролонгированного действия, являются ацетиленовые спирты, которые могут образовывать комплексы с соединениями Pt. Для изучения влияния строения ацетиленового спирта на гидросилилирование были выбраны следующие соединения: 2-пропин-1-ол, 1-фенил-2-пропин-1-ол, 2-метил-3-бутин-2-ол, бутин-1-ол, 2-бутин-1-ол, 3-гексин-2,5-диол.

Гидросилилирование проводили при температуре 50°C в реакционной системе ВК-89 + ГС-42 с концентрацией функциональных групп по 0,136 моль/л. В качестве катализаторов применяли: ВП-1, ДЦПД-Pt-Cl и ДЦПД-Pt-OEt ($c_{\text{кат}} = 10,2 \times 10^{-6}$ моль/л). Ацетиленовый спирт вводили в реакционную смесь в виде комплекса с катализатором; мольное соотношение катализатор: ацетиленовый спирт изменяли от 1:10 до 1:50.

Анализ полученных результатов показывает, что введенный в реакцию ацетиленовый спирт понижает скорость гидросилилирования, а в отдельных случаях и конечную конверсию гидридных групп. Кроме того, некоторые ацетиленовые спирты приводят к появлению индукционного периода. С учетом скорости реакции и продолжительности индукционного периода, исходные спирты по пролонгирующей способности можно расположить в следующий ряд:

2-метил-3-бутин-2-ол > 2-пропин-1-ол > 1-фенил-2-пропин-1-ол > 2-бутин-1-ол > 3-бутин-1-ол > 3-гексин-2,5-диол.

Как видно, наибольшую пролонгирующую способность проявляют спирты, в которых группа OH находится в β -положении относительно тройной связи. Кроме того, электронодонорные заместители у атома углерода, связанного с гидроксильной группой, также повышают пролонгирующую активность ацетиленовых спиртов.

Было отмечено, что при гидросилилировании в присутствии более активного катализатора ДЦПД-Pt-Cl сохраняются отмеченные выше особенности

влияния ацетиленовых спиртов на реакцию, однако для проявления их пролонгирующего действия необходимо использовать большие количества спирта.

Ряд активности ацетиленовых спиртов сохраняется и при использовании в качестве катализатора ВП-1 – комплекса Pt(0), совпадающего по активности с ДЦПД-Pt-Cl. Но при этом происходит усиление действия более активных регуляторов каталитической активности (2-метил-3-бутин-2-ол > 2-пропин-1-ол > 1-фенил-2-пропин-1-ол) – продолжительность индукционного периода увеличивается до 500 мин. и более.

Для всех исследованных комплексов Pt проявляется близкое влияние добавок ацетиленовых спиртов на реакцию гидросилилирования, но наиболее эффективным регулятором оказался 2-метил-3-бутин-2-ол, используемый в количестве от 30 до 50 моль на 1 моль катализатора.

4. Полиприсоединение α,ω -дигидридолигосилоксанов к α,ω -дивинилолигосилоксанам.

Для исследования гидросилилирования в олигомерных системах с повышенной вязкостью был выбран реокинетический метод. В качестве реагентов были использованы дифункциональные гидрид- и винилсодержащие олигодиметилсилоксаны с концевым расположением функциональных групп $\text{H}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{43}\text{SiMe}_2\text{H}$ (ГК-2/44) и $\text{ViSiMe}_2\text{O}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{470}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ (БК-2/472); катализатор – ДЦПД-Pt-OEt. В качестве регулятора использовали 2-метил-3-бутин-2-ол; мольное соотношение катализатор : спирт = 1:20.

Как видно из данных жидкостной эксклюзионной хроматографии (табл.3) с уменьшением избытка гидридсилоксана до 3,2 молекулярная масса основной фракции остается неизменной ($M_w \approx 71000$) при увеличении ее содержания в реакционной смеси, а продукт полиприсоединения представляет собой молекулу БК-2/472, блокированную по концам гидридсилоксаном. При дальнейшем приближении соотношения между реагентами к стехиометрическому происходит повышение содержания длинноцепных молекул в продукте реакции.

Приведенные результаты позволяют утверждать, что более чем трехкратный избыток гидридсилоксана препятствует образованию высокомолекулярного продукта по реакции полиприсоединения за счет блокировки винильных групп избыточным гидридсилоксаном.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики исходных олигосилоксанов и продуктов реакции полиприсоединения

Соотношение Si-H / Si-Vi	Содержание, %		$M_w \times 10^{-3}$	
	основной фракции	низкомолекулярной фракции	основной фракции	средняя
1 / 0 (ГК-2/44)	96	4	5,6	5,4
0 / 1 (БК-2/472)	96	4	56	53
16 / 1	40	60	69	31
12 / 1	48	52	69	36
8 / 1	61	39	69	44
6 / 1	68	32	71	50
4 / 1	77	23	72	57
3,2 / 1	82	18	71	59
2,6 / 1	84	16	85	72
2,2 / 1	88	12	94	83
1,25 / 1	95	5	182	173
1,05 / 1	95	5	207	196
1 / 1,5	95	5	103	98,5
1 / 2	95	5	85	81,5

В случае двухкратного избытка винилсилоксана образуется полимер меньшей молекулярной массы, чем при двухкратном избытке гидридсилоксана. Такой результат, по нашему мнению, обусловлен тем, что на кривой ГПХ продукта, полученного с избытком винилсилоксана, наблюдается один пик, который соответствует совместному выходу продукта полиприсоединения и непрореагировавшего БК-2/472, что понижает значения M_w продукта.

Сопоставление экспериментальных средневесовых молекулярных масс M_w , полученных для исследованных соотношений реагентов, с теоретическими, рассчитанными с применением теории Флори, показало, что эти значения практически совпадают при избытке одного из реагентов и незначительно расходятся при приближении соотношения SiH : SiVi к эквивалентному.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемой системе протекает реакция гидросилилирования, не осложненная побочными процессами (реакции циклообразования, окисления и др.), для описания которой справедливы основные закономерности поликонденсации.

5. Гелеобразование при взаимодействии полифункциональных олигогидридсилоксанов с α - и α,ω -винилсодержащими олигосилоксанами с функциональностью от 1,4 до 2.

Для исследования возможности регулирования структуры сетчатых полимеров, в т. ч. и резин, путем введения монофункциональных винилсилоксанов, были изучены закономерности процессов образования кремнийорганических гелей при гидросилилировании α - и α,ω -винилсодержащих олигодиметилсилоксанов с функциональностью от 1,4 до 2. В качестве сшивающих реагентов использовали ГС с функциональностью от 5 до 50. Реакцию проводили в присутствии катализатора ВП-1

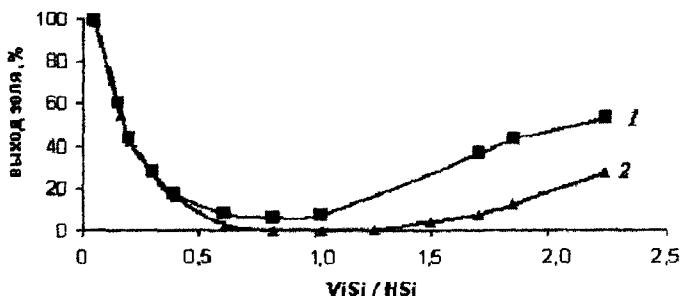


Рис. 1 Зависимости выхода золь – фракции от мольного соотношения ViSi / HSi для системы: винилсилоксан (функциональность $f=1,8$) + гидридсилоксан (функциональность $f=5$)
 1 – экспериментальная зависимость, 2 – расчетная зависимость по теории Флори

Установлено, что при соотношениях $\text{SiVi/SiH} \leq 1,0$ выход геля соответствовал расчетному по теории Флори, а при $\text{SiVi/SiH} > 1,0$ наблюдаются значительные отклонения (более 10%) в сторону уменьшения реального выхода геля по сравнению с теоретическим значением (рис. 1).

Таким образом, при использовании дифункционального винилсилоксана в качестве сшивающего агента для достижения максимального выхода геля число функциональных групп этого реагента не должно превышать число функциональных групп полифункционального гидридсилоксана.

6. Вулканизация силиконовых резин на базе СКТВ методом аддиационной сшивки и свойства образующихся вулканизатов.

В настоящее время одним из наиболее перспективных бесперекисных методов получения силиконовых резин является вулканизация по реакции гидросилилирования (метод аддиационной сшивки).

При разработке резиновых смесей аддиационной сшивки в качестве компонентов были выбраны винилметилдиметилсилоксановый каучук СКТВ ($M_{\text{вязк}}=600000$, содержание винильных групп 0,07 масс.%, что соответствует соотношению звеньев $\text{OSiMe}_2 : \text{OSiMeVi} = 520:1$), усиливающий наполнитель – немодифицированный аэросил А-300 ($S_{\text{уд}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$) и антиструктурирующая добавка (низкомолекулярные α , ω – дигидроксиполидиметилсилоксаны с содержанием ОН-групп 1,8 % масс.). В качестве сшивающего реагента были выбраны изученные ранее олигометилгидриддиметилсилоксаны формулы $\text{Me}_3\text{Si}\{[\text{OSiMeH}]_l[\text{OSiMe}_2]_a\}_b\text{OSiMe}_3$.

В результате исследования влияния содержания компонентов на свойства и технологичность резиновой смеси была выбрана следующая рецептура (масс. ч.). каучук СКТВ - 100,0; аэросил А-300 - 40,0; антиструктурирующая добавка – 12,0

В качестве катализатора использован ВП-1, проявивший наибольшую активность при исследовании на модельных системах. Поскольку при введении катализатора в резиновую смесь происходила самопроизвольная вулканизация на стадии смешения, то ВП-1 вводили в виде смеси с наиболее эффективным регулятором каталитической активности – 2-метил-3-бутин-2-олом.

При исследовании влияния концентрации платины в реакционной системе на свойства вулканизатов было установлено, что независимо от соотношения ВП-1 : 2-метил-3-бутин-2-ол высокая степень конверсии достигается при содержании

катализатора в резиновой смеси не менее 3 млн. долей в пересчете на Pt, а увеличение концентрации катализатора до 5 млн. долей не оказывает существенного влияния на свойства получаемых резин.

Увеличение мольного соотношения катализатор : ацетиленовый спирт от 1:10 до 1:70 не влияет на физико-механические свойства резин, но вместе с тем приводит к увеличению срока хранения резиновой смеси с введенным катализатором при комнатной температуре от нескольких часов до 16 дней. Установлено, что для данной каталитической системы превышение 30-кратного избытка 2-метил-3-бутин-2-ола не оказывает необходимого эффекта на срок хранения, но, вероятно, оказывает влияние на ее активность.

Таблица 4. Физико-механические свойства резин на основе каучука СКТВ и сроки хранения резиновых смесей с введенным катализатором в зависимости от соотношения ВП-1 : 2-метил-3-бутин-2-ол. Сшивающий агент ГС-23/52, $C_{кат} = 3$ млн. доли Pt, режим вулканизации $120^{\circ}\text{C} \times 10$ мин.).

№ п.п.	Соотношение ВП-1 : 2-метил-3-бутин-2-ол, мольн.	Физико – механические свойства резин				Срок хранения, дней
		σ , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{остат}$, %	Твердость по Шору А, ед.	
1	1 : 10	7,0	400	2	59	Менее 1
2	1 : 30	7,8	490	3	55	13
3	1 : 50	7,5	480	2	55	14
4	1 : 70	7,3	460	2	55	16

В качестве сшивающих агентов были взяты исследованные ранее олигометилгидриддиметилсилоксаны с соотношениями $\text{OSiMeH} : \text{OSiMe}_2$ от 0,25 до 4,0., которые вводили в реакционные системы в количестве, обеспечивающим постоянное мольное соотношение функциональных групп $\text{Si-H} : \text{Si-Vi} = 5 : 1$.

Природа сшивающего агента оказывает влияние на физико-механические свойства образующихся резин: с повышением функциональности гидридсилоксана происходит повышение эластичности резин от 400 до 600% и незначительный рост прочности, а значение твердости изменяется от 59 до 66 ед

и проходит через максимум. Таким образом, изменяя соотношение $\text{OSiMeH} : \text{OSiMe}_2$ в гидридсилоксане (при сохранении избытка Si-H -групп), можно регулировать физико-механические свойства получаемых материалов.

Таблица 5 Физико-механические свойства резин в зависимости от природы сшивающего агента при различных режимах вулканизации, $C_{\text{кат}}=3$ млн. доли Pt

№ п п	Режим вулканизации		Физико – механические свойства резин			
	1-ая стадия (под давлением) при 120 °С, мин	Термостатирование на воздухе при 100 °С, мин.	σ , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{\text{остат}}$, %	Твердость по Шору А, ед
Перекисная вулканизация, 1,2% DMBP, 170 °С 10 мин.						
1	-	0	8,9	350	2	62
Сшивающий агент ГС-10/52 (a= 4,0, b= 10)						
2	5	0	4,4	345	2	56
3	10	0	7,9	580	4	57
4	10	60	6,0	405	2	59
Сшивающий агент ГС-20/52 (a= 1,5, b= 20)						
5	5	0	6,5	516	6	58
6	10	0	6,2	480	7	61
7	10	60	7,3	500	4	62
Сшивающий агент ГС-23/52 (a= 1,17, b= 23)						
8	5	0	6,9	525	3	53
9	10	0	8,0	555	3	55
10	10	60	8,5	505	0,4	61
11	10	180	7,3	405	0,5	61
12	10	300	8,3	420	0,5	63
Сшивающий агент ГС-30/52 (a= 0,67, b= 30)						
13	5	0	7,9	520	8	63
14	10	0	8,1	505	2,5	64
15	10	60	8,0	470	3	66
Сшивающий агент $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2\text{HSiO}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (ГКЖ-94М)						
16	5	0	7,2	600	7	58
17	10	0	7,6	620	6	58
18	10	60	8,2	585	3	62

Из табл. 5 видно, что наиболее перспективным сшивающим реагентом, как и при гидросилилировании модельных систем, является ГС-23/52, который и был выбран для дальнейших исследований.

Изучение влияния режима вулканизации на свойства резин показало, что уже после первой стадии вулканизации (120 °С, 10 мин.) каталитические резины

достигают высоких показателей по физико-механическим свойствам, т.е. по режиму вулканизации являются одностадийными материалами.

Термостарение резин перекисной вулканизации и аддиационной сшивки выше 200 °С сопровождается понижением прочности и удлинения. Так, при 250°С удлинение обоих типов резины понижается приблизительно на одну величину ($\approx 160\%$), а прочность вулканизатов уменьшается неодинаково: на 4,5 МПа для резин перекисной и на 3,5 МПа - для композиции, полученной с помощью гидросилилирования. Вместе с тем старение резин, полученных методом аддиационной сшивки, сопровождается повышением твердости вулканизатов, в то время как для резин перекисной вулканизации она остается неизменной. Полученный результат, по нашему мнению, связан с постепенным удалением низкомолекулярных и избыточных органосилоксанов вводимых с сшивающим агентом.

Введение в резиновые смеси термостабилизатора Н-6 (Wacker) привело к повышению термостойкости обоих типов резин: после термостарения свойства резин оставались на первоначальном уровне.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по сравнению с традиционными перекисными резинами системы аддиационной сшивки имеют ряд серьезных преимуществ: более высокую эластичность, одностадийность режима вулканизации и экологическую безопасность.

7. Практическое использование результатов диссертации.

В результате применения полученных в диссертации результатов разработаны рецептуры силиконовых резин аддиационной сшивки на базе каучука СКТВ: определена оптимальная концентрация катализатора, подобраны каталитическая и сшивающая системы, а также режим вулканизации, обеспечивающий оптимальные прочностные характеристики вулканизата.

Для промышленного производства были предложены составы силиконовых резин бесперекисной вулканизации пищевого и медицинского

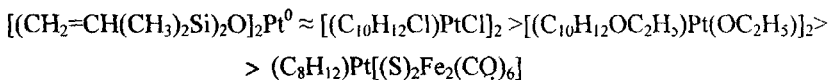
назначений (резиновые смеси серий "Пентасил - 16XX", "Пентасил-66XX" и "Пентасил-56XX"). Подобраны оптимальные режимы для их переработки.

Полученные результаты были использованы при разработке каталитических систем для однокомпонентных и двухкомпонентных резиновых смесей, применяемых в производстве высоковольтных изоляторов («Пентасил-3305» и «Пентасил-3306»).

ВЫВОДЫ

1. Изучено гидросилилирование органосилоксанов с различным расположением винильных и гидридных групп в силоксановой цепи и определена их сравнительная реакционная способность в присутствии различных платиновых катализаторов. Органосилоксаны с концевыми Si-H-группами более активны в гидросилилировании, чем их аналоги со статистическим расположением указанных групп в силоксановой цепи. Реакционная способность винилсодержащего олигосилоксана зависит как от положения винильной группы, так и от типа используемого катализатора и сшивающего агента.

2. На модельных системах органогидрид- и органовинилсилоксанов исследована каталитическая активность металлоорганических комплексов Pt в реакции гидросилилирования, и установлен следующий ряд активности:



3. На модельных системах найдено, что при использовании в качестве сшивающих агентов полифункциональных смешанных метилгидридиметилсилоксанов формулы $\text{Me}_3\text{Si}\{[\text{OSiMeH}]_1[\text{OSiMe}_2]_a\}_b\text{OSiMe}_2$ оптимальным по скорости реакции и конечной конверсии является соотношение $\text{OSiMeH} : \text{OSiMe}_2$ равное 1 : 1,17.

4. Исследованы закономерности пролонгирующего действия ряда ацетиленовых спиртов при гидросилилировании органосилоксанов. Определена зависимость изменения пролонгирующего действия для выбранных ацетиленовых спиртов от их строения. Найдены оптимальные соотношения

катализатор: спирт, которые позволяют подбирать каталитические системы для практического применения.

5. Изучение ММР продуктов реакции гидросилилирования дифункциональных гидрид- и винилсодержащих олигоорганосилоксанов с концевым расположением функциональных групп показало возможность регулирования молекулярных масс и природы концевых групп за счет изменения соотношения реагентов. Найдено, что при комнатной температуре реакция гидросилилирования не осложнена побочными процессами.

6. Исследование гелеобразования по реакции гидросилилирования в зависимости от соотношения реагентов показало, что для достижения максимального выхода геля в системах α - и α , ω – винилсодержащий олигодиметилсилоксан (функциональность 1,4 – 2,0) + полифункциональный органогидридсилоксан необходимо использовать соотношение Si-винил/Si-H $\leq$ 1,0.

7. Изучение изменения свойств силиконовых резин аддиационной сшивки на основе винилметилдиметилсилоксанового каучука СКТВ в зависимости от строения сшивающего агента позволило выбрать систему с оптимальными свойствами. Подобраны каталитические системы для двухкомпонентных резиновых смесей, обеспечивающих проведение вулканизации в одну стадию и возможность приготовления резиновых смесей удобных для переработки, которые можно хранить в готовом для вулканизации виде в течение нескольких недель.

8. Для промышленного производства предложены рецептуры силиконовых резин бесперекисной вулканизации пищевого и медицинского назначений (резиновые смеси серий "Пентасил-16XX", "Пентасил-66XX" и "Пентасил-56XX"). Подобраны оптимальные режимы для их переработки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ковязин В. А., Исаев Ю. В., Копылов В. М., Чурилова И. М., Грешилова Е. Ю., Царева А. В., Сокольская И. Б. Исследование каталитической перегруппировки гидридсодержащих силоксановых олигомеров методами

газожидкостной хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса // ВМС сер. А. – 2004. – Т. 46, № 6. – Стр. 622-628.

2. Царева А.В., Чурилова И.М., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. Влияние строения органосилоксанов на их реакционную способность при гидросилилировании // ВМС сер. А. – 2005. – Т. 47, № 1. – Стр. 22-27.

3. Царева А.В., Чурилова И.М., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. Сравнительная реакционная способность органосилоксанов при гидросилилировании в присутствии комплексов платины с несопряженными диенами // XVI Международная конференция молодых учёных «Успехи в химии и химической технологии». Москва – 2002, С. 18.

4. Царева А.В., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. Влияние ацетиленовых спиртов на гидросилилирование органосилоксанов в присутствии комплексов платины с несопряженными диенами // ВМС сер. А. – 2005. – Т. 47, № 1. – Стр. 28-33.

5. Царева А.В., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. Исследование реакции полиприсоединения α,ω -дигидридолигосилоксанов к α,ω -дивинилолигосилоксанам // XVIII Международная конференция молодых учёных «Успехи в химии и химической технологии». Москва – 2004, С. 25-27.

6. Царева А.В., Шрагин Д.И., Исаев Ю.В., Ковязин В.А., Копылов В.М., Киреев В.В. Исследование процессов гелеобразования при взаимодействии полифункциональных олигогидридсилоксанов с α - и α,ω -винилсодержащими олигосилоксанами с функциональностью от 1,4 до 2 // X Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». Москва – 2005, С. 53

7. Исаев Ю.В., Царева А.В., Геско В.Н., Славин Г.С., Копылов В.М. Силиконовые резины бесперекисной вулканизации // XI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». Москва – 2005, С. 98

02 - 22106

РНБ Русский фонд

2006-4

19737