

На правах рукописи

Костылева Елена Игоревна

**ПОЛИСИЛОКСАНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Новомосковском институте Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева

Научный руководитель

д.х.н., проф. Копылов В.М.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Сидоров В.И.

доктор химических наук

Лахтин В.Г.

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

Защита состоится 27 апреля 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 12.204.01 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2011 г

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.204.01

Будницкий Ю.М.

Актуальность темы. Кремнийорганические полимеры известны во многом благодаря своей способности работать в условиях повышенных температур. Полиорганосилоксаны различного строения используют при производстве смазочных масел, теплоносителей, твердых покрытий, резин, клеев, герметиков и других материалов. Повышение требований современной техники к полиорганосилоксанам, вызвано необходимостью увеличения сроков службы техники в экстремальных условиях. Весьма важным является и то, каким образом многочисленные компоненты (наполнители, стабилизаторы, пигменты и др.) вводятся в полимерную систему, приводя к улучшению ее эксплуатационных характеристик. Добиться этого возможно также за счет оптимизации состава силоксансодержащих композиций и направленной их модификации.

Актуальной задачей является разработка методов синтеза новых термостабилизаторов для полиорганосилоксановых жидкостей и резин, методов введения в них компонентов с целью улучшению свойств и увеличения сроков работоспособности полиорганосилоксанов в условиях повышенных температур.

Цель диссертации. Разработка методов синтеза растворимых металлсодержащих кремнийорганических соединений на основе ацетилацетонатов s,d,f-элементов, изучение свойств, методов введения компонентов в составы и оценка влияния данных факторов и соединений на свойства полидиметилсилоксановых жидкостей и резин.

Научная новизна. Впервые получены новые растворимые и сшитые металлсодержащие органосилоксаны гидросилилированием ацетилацетонатов Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Co, Cu, Ni, Cr, Fe, Ce, Sm, Er моно- и полифункциональными органогидридсилоксанами.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что при взаимодействии органогидридсилоксанов с ацетилацетонатами металлов присоединение $\equiv\text{Si-H}$ групп протекает по кратным связям ацетилацетонатного фрагмента с участием $>\text{C}=\text{O}$ и $>\text{C}=\text{C}<$ связей. Выявлено, что при термоокислительной деструкции металлсодержащих органосилоксанов на основе моно- и бифункциональных органогид-

ридисилоксанов происходит глубокая деструкция с потерей органических и органосилоксановых компонентов с образованием незначительного количества продуктов окисления (0-20%). В случае деструкции трехмерных металлосилоксанов коксовые остатки составляют 93-95%, вследствие преимущественного протекания окислительных процессов с образованием продуктов, содержащих оксиды кремния и металла.

Показано, что ультразвуковой метод введения в жидкие силоксановые композиции осажденного и пирогенного кремнеземов с добавками синтезированных металлосодержащих олигоорганосилоксанов приводит к образованию вулканизатов с повышенными физико-механическими характеристиками.

Практическое значение работы. Показана возможность использования продуктов трехмерных металлосодержащих полисилоксанов в качестве предкерамических материалов.

Повышение диэлектрических характеристик кремнийорганических жидкостей при введении в них добавок металлосодержащих олигоорганосилоксанов в ПМС-50 делает возможным получение на их основе трансформаторных жидкостей с улучшенными свойствами.

Существенное повышение прочностных показателей вулканизатов при ультразвуковом методе диспергирования наполнителей в модифицированном металлосодержащими олигоорганосилоксанами СКТН-Г показывает перспективность этого метода для получения композиций на основе жидких силиконовых каучуков.

Апробация работы. Основные положения и результаты были представлены на XVII Международной конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, ноябрь, 2003), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 23-28 сентября, 2007), XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2008» (Волгоград, 8-12 сентября, 2008), XI Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, 26-30 сентября, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень научных изданий и журналов,

рекомендуемых ВАК РФ, 3 статьи в сборниках научных трудов, 6 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы, содержащего 141 наименование. Основная часть диссертации содержит 117 страниц, в том числе 28 рисунков и 24 таблицы.

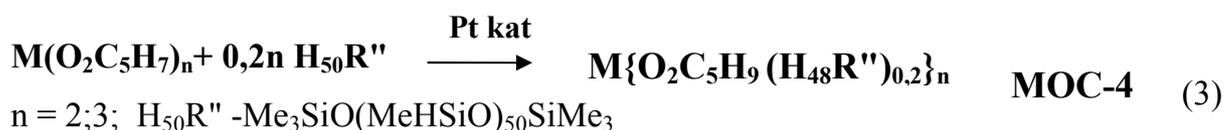
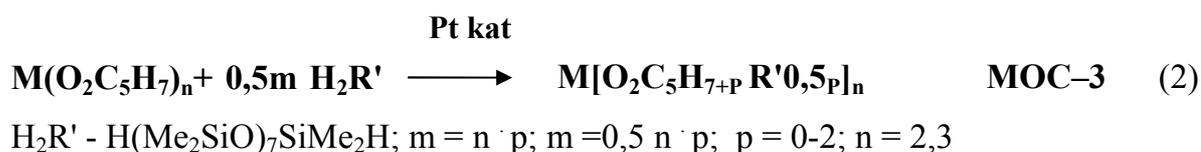
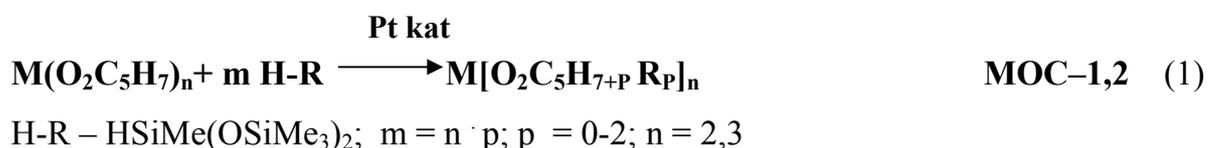
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1. Гидросилилирование ацетилацетонатов металлов олигогидридсилоксанами

В работе исследованы процессы гидросилилирования ацетилацетонатов некоторых s,d,f – элементов моно-, би- и полифункциональными кремнийгидридами для выявления закономерностей протекания процесса гидридного присоединения по кратным связям ацетилацетонатного фрагмента.

1.1. Проведение реакции гидросилилирования

Гидросилилированием ацетилацетонатов ряда 2 и 3-валентных металлов ((M(O₂C₅H₇)_n) синтезированы 4 типа новых металлсодержащих олиго- и полисилоксанов по следующим схемам (1-3):



где M= Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Zn, Cr, Fe, Ce, Sm, Er

Реакцию гидросилилирования проводили с использованием катализатора Карстеда (комплекса нульвалентной платины с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном) с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Синтез с мономерным кремнийгидридом – $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$ осуществляли в инертной атмосфере (продувка аргоном) в отсутствие растворителя при температуре 140 °С.

Гидросилилирование ацетилацетонатов металлов дифункциональным кремнийгидридом - $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_6\text{SiMe}_2\text{H}$ осуществляли в среде растворителя о – дихлорбензола (О-ДХБ) при температуре 180°С в инертной атмосфере с последующим удалением растворителя вакуумированием при температуре 80-100°С.

Реакцию гидросилилирования ацетилацетонатов металлов полифункциональным олигометилгидридсилоксаном осуществляли в инертной атмосфере (продувка аргоном) в растворителе О-ДХБ при температуре 180 °С. Выделение продукта реакции из раствора осуществлялось пересаживанием гексаном, с последующей вакуумной сушкой при температуре 30-40°С, после которой продукт переходит в нерастворимое состояние.

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения (Si-H) в области 2130-2200 cm^{-1}) в пробах, которые периодически отбирали из реакционной смеси.

Продукты **МОС-1,2** представляют собой жидкости, растворимые в органических растворителях, олигомеры **МОС-3** это вязкие жидкости также растворимые в органических растворителях, продукты **МОС-4** - твердые вещества, нерастворимые в органических растворителях. Наличие металла в полученных соединениях качественно подтверждено рентгенофлуоресцентным и элементным анализами. Синтезированные соединения окрашены в различные цвета, в зависимости от металла, входящего в состав.

Таблица 1

Данные элементного анализа и некоторые характеристики синтезированных МОС на основе $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ и ГС

Обозначение продукта	Содержание, %				Внешний вид
	вычислено		найдено		
	Si	Zn	Si	Zn	
МОС-1-Zn	23,8	9,0	24,4	9,2	жидкость
МОС-2-Zn	29,2	5,7	28,3	6,5	жидкость
МОС-3-Zn	31,6	4,6	31,0	5,2	вязкая жидкость
МОС-4-Zn	33,2	8,4	32,2	8	твердое вещество

В качестве примера в табл. 1 представлены некоторые характеристики и данные элементного анализа синтезированных МОС на основе ацетилацетоната цинка ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$) и кремнийгидридов (ГС) различной функциональности.

1.3. Исследование состава и строения продуктов реакции гидридорганосилоксанов с $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$

Основные закономерности протекания реакции гидросилилирования были изучены на примере взаимодействия мономерного кремнийгидрида – гептаметилтрисилоксана и ацетилацетоната цинка ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$) методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного, элементного анализов, совмещенного ДТГА.

Анализ продуктов реакции, полученных при мольном соотношении $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH} : \text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 = 2:1$ (продукт **МОС-1-Zn**), 4:1 (продукт **МОС-2-Zn**) показал, что в их ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения при 2153 см^{-1} , обусловленная валентным колебанием $\equiv\text{Si}-\text{H}$ групп в исходном кремнийгидриде, наблюдается уширение полосы поглощения связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в области $1090-1020 \text{ см}^{-1}$, происходит сдвиг полосы от 654 см^{-1} к 517 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям $\text{Zn}-\text{O}$. Характерные для валентного колебания $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи в метильной группе у атома кремния и в $\equiv\text{C}-\text{H}$ группе ацетилацетоната цинка полосы поглощения проявляются в области частот $2960-2910 \text{ см}^{-1}$. В ходе реакции уменьшается относительная оптическая плотность $E = D_i/D_{\text{ст}}$ полос поглощения, соответствующих колебаниям $(\text{C}=\text{O})$, $(\text{C}=\text{C})$ групп $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ (табл.2).

ИК-спектр продукта **МОС-3-Zn** в основном аналогичен спектру продукта **МОС-2-Zn**. Наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 2128 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\equiv\text{Si}-\text{H}$, вплоть до ее исчезновения. В ходе реакции уменьшается интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям $(\text{C}=\text{O})$, $(\text{C}=\text{C})$ групп $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ (табл.2).

ИК-спектр продукта **МОС-4-Zn** в основном аналогичен спектру продукта **МОС-3-Zn**. В исходном $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_5\text{SiMe}_3$ $E_3 = D_{(\text{Si}-\text{H})} / D_{(\text{Si}-\text{CH}_3)}$ (полосы поглощения $\text{Si}-\text{H}$ в области 2171 см^{-1} и $\text{Si}-\text{CH}_3$ в области 1261 см^{-1}) составляет **4,6**, а в продукте **МОС-4-Zn** $E_3 = D_{(\text{Si}-\text{H})} / D_{(\text{Si}-\text{CH}_3)}$ **1,5**. В ходе реакции уменьшается интенсивность

полос поглощения, соответствующих колебаниям (C=O), (C=C) групп $Zn(O_2C_5H_7)_2$ (табл.2).

Таблица 2

Значения относительных оптических плотностей E полос поглощения, соответствующих колебаниям (C=O), (C=C) групп $Zn(O_2C_5H_7)_2$ исходных веществ и продуктов реакции

Название соединения	$E_1 = D_{(C=O)+(C-H)} / D_{C-CH_3}$	$E_2 = D_{(C=O),(C=C)} / D_{C-CH_3}$
$Zn(O_2C_5H_7)_2$	2.24	1.25
МОС-1-Zn	1.39	1.05
МОС-2-Zn	0.06	0.01
МОС-3-Zn	0,14	0,12
МОС-4-Zn	0,01	0,02

Полученные данные по исследованию продуктов реакции гидросилилирования $Zn(O_2C_5H_7)_2$ методом ИК-спектроскопии указывают на прохождение реакции гидридного присоединения как по карбонильной группе $>C=O$, так и по кратной связи $>C=C<$ $Zn(O_2C_5H_7)_2$. Эти результаты согласуются также с данными ЯМР-спектроскопии.

В спектре ЯМР 1H продукта **МОС-2-Zn** мультиплетный сигнал Si – CH^*_3 групп наблюдается в области $\delta=0$ м.д.. Синглет с $\delta=2.016$ м.д., относящийся к протонам $>C-CH^*_3$, разбивается на ряд сигналов ($\delta= 0.935 - 2.267$ м.д.), что говорит о появлении неэквивалентных протонов данного вида, за счет прохождения реакции гидросилилирования. Полностью исчезает сигнал протонов с $\delta=4.610$ м.д., соответствующий $\equiv Si-H^*$ группам, что подтверждает полное прохождение реакции гидросилилирования. В значительной степени уменьшается интегральная интенсивность сигнала с $\delta=5.3$ м.д. относящегося к остаточным $>C=CH^*$ протонам.

В спектре ЯМР 1H продукта **МОС-3-Zn** мультиплетный сигнал Si– CH^*_3 групп наблюдается в области $\delta=0$ м.д. В области 0.9 – 1.7 м.д. проявляются сигналы протонов неэквивалентных $\equiv C-CH^*_3$ группировок. Мультиплеты с сигналами в области 4 м.д., относятся к резонансу протонов $\equiv Si-O-CH^*=$ группировок, которые образовались за счет реакции гидросилилирования по $>C=O$ связи хелатного кольца. Сигналы с $\delta=5.4 - 5.5$ м.д относятся к остаточным протонам $>C=CH^*-$ групп.

Продукты **МОС-4**, содержащие Be, Mg, Ca, Ba, Co, Ni, Cr, Fe, Ce, Sm, Er, получены взаимодействием соответствующих ацетилацетонатов с $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{50}\text{SiMe}_3$ при мольных соотношениях $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{50}\text{SiMe}_3 / \text{M}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 = 2:1$, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{50}\text{SiMe}_3 / (\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3 = 3:1$. Продукты **МОС-4** представляют собой твердые вещества, окрашенные в различные цвета, в зависимости от металла входящего в состав, нерастворимые в органических растворителях.

Анализ продуктов **МОС-3** и **МОС-4** методом ИК-спектроскопии показал, что их ИК-спектры, в основном, аналогичны спектрам продукта **МОС-3-Zn**. В ходе реакции уменьшается относительная оптическая плотность $E_1 = D_{(\text{C}=\text{O})+(\text{C}-\text{H})} / D_{\text{C}-\text{CH}_3}$, относительная оптическая плотность $E_2 = D_{(\text{C}=\text{O}),(\text{C}=\text{C})} / D_{\text{C}-\text{CH}_3}$. Наблюдается исчезновение полосы поглощения в области 2128 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\equiv\text{Si}-\text{H}$ (продукт **МОС-3**). В ИК-спектре продукта **МОС-4** наблюдается уменьшение относительной оптической плотности $E_3 = D_{(\text{Si}-\text{H})} / D_{(\text{Si}-\text{CH}_3)}$

Наличие металла в полученных продуктах подтверждается элементным и РФА-анализами.

Основываясь на вышеприведенных данных можно утверждать, что гидросилилирование ацетилацетонатов s,d,f-элементов протекает аналогично реакции с ацетилацетонатом цинка по кратным связям ацетилацетонатной группировки с образованием олигомерных и полимерных продуктов в зависимости от функциональности исходных органогидридсилоксанов. Реакция гидросилилирования ацетилацетонатов s,d,f-элементов моно- и дифункциональными органогидридсилоксанами позволяет получать растворимые металлсодержащие олигоорганосилоксаны, которые могут быть использованы термостабилизирующих добавок для полиорганосилоксанов.

1.5. Термоокислительная деструкция металлсодержащих органосилоксанов

В работе изучена термостойкость исходных ацетилацетонатов и органогидридсилоксанов, а также продуктов **МОС-1,2**, **МОС-3**, **МОС-4**.

Процессы термоокислительной деструкции продуктов **МОС-2-Zn**, **МОС-3-Zn** протекают с образованием летучих соединений кремния и цинка (потери массы составляют 90-97%) (рис.1). Для продукта **МОС-4** (рис.1) потери массы 5% наблюдаются

ся при температуре 400 °С. Дальнейшие постепенные потери массы от 5 до 15% имеют место в температурном интервале с 400 до 1000 °С.

В связи с высокой стойкостью продукта **МОС-4-Zn** к процессам термоокислительной деструкции были сняты и изучены ИК-спектры этого продукта, термообработанного на воздухе при различных температурах. В ИК-спектре поглощения продукта **МОС-4-Zn**, прогретого при 200⁰С на воздухе в течении 1 часа отсутствует полоса поглощения при 2171 см⁻¹, характерная для валентных колебаний ≡Si-H групп. Это указывает на то, что при этой температуре происходит, катализируемое цинком окисление ≡Si-H групп с образованием сильно сшитых продуктов, которые не деполимеризуются при повышенных температурах. Интенсивность полос поглощения в ИК-спектре в области 1590-1520 см⁻¹, 1440-1380 см⁻¹, обусловленных валентными и деформационными колебаниями ацетилацетонатных групп начинает уменьшаться при 200 °С и практически исчезает при температуре 300 °С, что по-видимому связано с окислительными процессами с участием ацетилацетонатных групп. При повышении температуры от 400 до 600 °С резко уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 2965-2900 см⁻¹, соответствующей колебаниям ≡C-H групп.

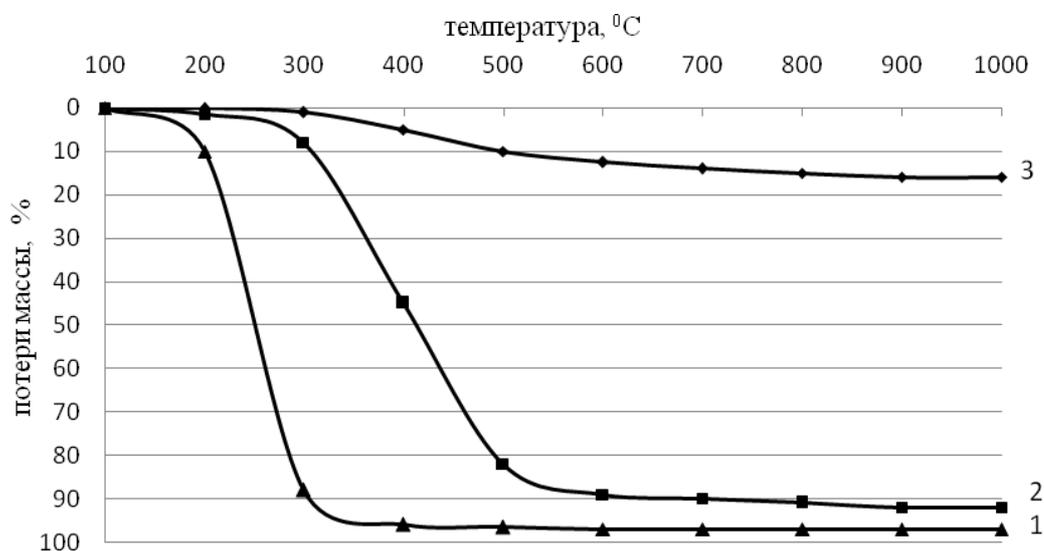


Рис. 1. ТГА Zn-производных МОС: 1- МОС-2, 2 - МОС-3, 3 - МОС-4

Таким образом, полученные результаты показывают, что в продукте **МОС-4-Zn** за счет каталитического действия цинка происходит окисление ≡Si-H групп с образованием сильно сшитых продуктов, которые при термоокислительной деструкции образуют коксовые остатки с высоким выходом.

ТГА анализ продуктов **МОС-3** и **МОС-4** показал сильное влияние металла на процессы термоокислительной деструкции. При полном окислении продуктов **МОС-3** с образованием оксидов соответствующих металлов и кремния массы коксовых остатков должны составлять 69-70%, но экспериментальные значения составляют 0-20%. Следовательно, процесс термоокислительной деструкции продуктов **МОС-3** сопровождается термической деструкцией с образованием летучих соединений.

При термоокислительной деструкции продуктов **МОС-4** (коксовый остаток 82-87%, расчетные значения при полном окислении 93%) происходит, в основном, окисление метильных групп у атомов кремния и органических фрагментов ацетилацетонатов не сопровождающееся деполимеризацией. Полученные данные также позволяют сделать предположение, что соединения **МОС-4** могут оказаться эффективными предкерамическими материалами.

2. Модификация полиорганосилоксанов металлсодержащими олигоорганосилоксанами

Продукты **МОС-3** были испытаны в качестве термостабилизаторов полидиметилсилоксановой жидкости типа ПМС, а также наполненных композиций на основе диметилсилоксанового каучука СКТН-Г. Выбор продуктов **МОС-3** был обусловлен их хорошей растворимостью в полиорганосилоксанах. В качестве полидиметилсилоксановых жидкостей были выбраны ПМС-50 и 1000.

Эластомерные композиции были наполнены аэросилом, белой сажей, диоксидом кремния и диоксидом титана, полученных золь-гель методом в каучуке. Проведена также оценка эффективности использования ультразвукового метода для введения наполнителей, так как этот метод позволяет разрушать агломераты наполнителей, что может приводить к существенному изменению физико-механических свойств вулканизатов за счет эффективного распределения наполнителя в полимере.

2.1. Получение различных типов силиконовых композиций с использованием ультразвукового смешения

Были исследованы зависимости физико-механических свойств эластомерных композиций на основе СКТН-Г, наполненных различными типами наполнителей с целью оптимизации состава и дальнейшего испытания оптимальных составов на термоокислительную стабильность в присутствии соединений типа **МОС-3**.

Получены силиконовые RTV-композиции на основе СКТН-Г и пирогенного, осажденного кремнеземов. В качестве исходного материала был выбран каучук СКТН-Г с условной вязкостью 1080 сек. Наполнителями являлись гидрофильный Аэросил 380, гидрофобный Аэросил R 106, гидрофильная и гидрофобная белая сажа БС-50 и БС-50М, соответственно. Для отверждения композиций был использован катализатор К-18 (10% р-р дибутилдикаприлата олова в сшивающем агенте). Наполнение осуществлялось на трехвалковом смесителе и с помощью УЗ-диспергатора с рабочей частотой 22 кГц.

Для исследования использовались композиции следующего состава: силиконовый каучук (СКТН-Г) - 67,6 - 94,3%, наполнитель - 0,95-29%, катализатор отверждения К-18 - 3,4-4,7%.

Выявлено, что при использовании УЗ-поля деформационно-прочностные характеристики значительно выше, чем при механическом смешении, что, по-видимому, обусловлено уменьшением агломерируемости наполнителя в процессе его взаимодействия с полимерной матрицей. Требуется меньшее количество наполнителя для получения удовлетворительных прочностных показателей.

В работе получены силиконовые RTV-композиции золь-гель методом. Метод золь-гель технологии является эффективным способом получения композиционных материалов, наполненных наноразмерными частицами диоксида кремния, которые не образуют не разрушаемых агломератов, присутствующих в пирогенных и осажденных кремнеземах. Для получения композиционных материалов, содержащих наночастицы диоксида кремния и диоксида титана, проводили гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) или тетрабутоксититана (ТБТ), а также совместный гидролиз ТЭОС и ТБТ в смеси с 50% эмульсией СКТН-Г. После гидролиза из реакционной смеси удаляли воду и проводили сшивание продукта с помощью катализатора К-18.

Вначале исследовали процесс гидролиза ТЭОС и ТБТ в дистиллированной воде в присутствии аммиака в ультразвуковом поле или при механическом смешении компонентов с использованием скоростной мешалки. Продукты гидролиза выделяли центрифугированием с последующей сушкой при 100-130°C. Наличие функциональных силанольных и алкокси-групп в продуктах гидролиза подтверждено данными ИК-спектроскопии. Определение размеров частиц проводили с помощью оптической

микроскопии. Образцы аэрогеля диспергировали в водной среде с помощью УЗ. Для SiO_2 , полученного гидролизом ТЭОС в УЗ-поле диаметр частиц составляет 10 - 40 нм, а для полученного гидролизом при интенсивном механическом перемешивании - 200 нм. В исходном состоянии данный SiO_2 является агломератом, так как образцы, диспергированные в воде при механическом перемешивании имеют диаметр частиц 50 мкм.

Для TiO_2 , полученного гидролизом ТБТ в УЗ-поле диаметр частиц составляет 0,5-1 мкм, а для полученного гидролизом при интенсивном механическом перемешивании 1-1,5 мкм. В исходном состоянии данный TiO_2 является агломератом, так как образцы, диспергированные в воде при механическом перемешивании имеют диаметр частиц 100 мкм.

Формирование композиций на основе силоксановых каучуков, наполненных продуктами гидролиза ТЭОС или ТБТ проводили в несколько этапов. Вначале, проводили гидролиз ТЭОС (в присутствии аммиака) или ТБТ, а также их совместный гидролиз в водной эмульсии каучука СКТН-Г (2% ПВС, 48% $\text{-H}_2\text{O}$, 50%- СКТН-Г). Соотношения ТЭОС или ТБТ и эмульсии выбиралось таким образом, чтобы после удаления воды содержание наполнителя составляло 1-25%. После завершения гидролиза из полученных образцов удаляли воду при 80-105 °С. Далее образующуюся композицию, вакуумировали и отверждали с использованием катализатора К-18.

Сопоставление физико-механических свойств вулканизатов, наполненных осажденными кремнеземами - белой сажей БС-50 и продуктом гидролиза ТЭОС показывает (табл. 4), что прочностные свойства и относительное удлинение возрастают с увеличением содержания наполнителя, проходят через определенный максимум и уменьшаются.

При одинаковом содержании промышленного TiO_2 и диоксида титана, полученного золь-гель методом прочность при растяжении и относительное удлинение вулканизатов возрастает с увеличением содержания наполнителя. Следует отметить, что при содержании выше 20 % золь-гель TiO_2 и промышленного TiO_2 физико-механические показатели уменьшаются.

Вулканизаты, одновременно наполненные продуктами гидролиза ТЭОС и ТБТ, обладают высокими прочностью при растяжении и относительным удлинением, со-

поставимыми с резинами, содержащими БС-50. При содержании наполнителей в количестве 5% TiO_2 , 20% SiO_2 получены наилучшие результаты. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя приводит к понижению физико-механических показателей. Следовательно, можно говорить о том, что существует оптимальная концентрация для каждого наполнителя, и когда она превышает, наблюдается уменьшение прочности при растяжении и относительного удлинения.

Таблица 3

Свойства RTV-вулканизатов при одинаковом содержании различных типов SiO_2 и TiO_2

Содержание наполнителя, %	БС-50		Гидролизат ТЭОС		Гидролизат ТЭОС+ТБТ		Гидролизат ТБТ		TiO_2^*	
	Σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
0	0,8	100	0,8	100	0,8	100	0,8	100	0,8	100
1	0,9	105	0,9	110	-	-	0,9	100	0,9	100
5	1,3	120	1,4	130	1,45	120	1,2	110	1	110
10	1,8	140	2,1	150	2	135	1,7	125	1,2	120
15	2,3	158	2,8	170	2,7	155	2,1	140	1,4	135
20	2,8	160	3,2	180	3,3	175	2,5	150	1,6	145
25	3,1	160	3	160	3,5	180	2,2	145	1,6	140

*промышленный продукт, взят для сравнения.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что с помощью зольгель метода получены усиливающие наполнители, сопоставимые с промышленными марками осажденных кремнеземов и диоксида титана.

2.2. Термостабильность модифицированных добавками МОС-3 полидиметилсилоксановых жидкостей и силиконовых компаундов

Продукты МОС-3 были использованы для термостабилизации кремнийорганической жидкости ПМС-1000. Термостабилизацию определяли при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ по времени начала гелеобразования ($\tau_{\text{гел}}$). Концентрация МОС-3 составляла $3 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ат металла/(кг жидкости). Результаты приведены в табл. 4. Оказалось, что начало образования сшивок в полимере в значительной степени определяется природой металла. Время гелеобразования изменяется от 0.25 до 25 часов, при этом наиболее эффективными являются МОС-3-Be, МОС-3-Ce, МОС-3-Sm, МОС-3-Er.

Таблица 4

Влияние металлсодержащих добавок **МОС-3** на $\tau_{гел}$ ПМС-1000 при температуре 300⁰С

количество металла в МОС-3 г-ат/кг смеси 10 ³	время гелеобразования, ч	количество металла в МОС-3 г-ат/кг смеси 10 ³	время гелеобразования, ч	количество металла в МОС-3 г-ат/кг смеси 10 ³	время гелеобразования, ч
Be 3,5	25	Zn 3,5	10	Cr 2,3	8
Mg 3,5	15	Co 3,5	7	Ce 2,3	16
Ca 3,5	8	Ni 3,5	9	Sm 2,3	22
Ba 3,5	5	Fe 2,3	7	Er 2,3	26

Время гелеобразования исходного ПМС-1000 - 0.25 ч

Смеси жидких силиконовых каучуков или ПМС с кремнеземными наполнителями часто используются в качестве высокотемпературных консистентных смазок. Кроме того, эти композиции являются модельными системами для изучения влияния соединений **МОС-3** на термостабильность композиций на основе жидких каучуков.

Изучено влияние температуры на термостабильность ненаполненных и наполненных образцов СКТН-Г добавками продуктов **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co**. Компаунды выдерживались при температурах 250-280⁰С до начала гелеобразования. Как видно из табл. 5 введение добавок **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co** увеличивает время гелеобразования каучуков.

Таблица 5

Время гелеобразования образцов СКТН-Г с добавками продуктов **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co** (количество МОС-3 = 7 · 10⁻³ г-ат /кг смеси)

Т, °С	Время гелеобразования, ч					
	Ненаполненный СКТН-Г			Наполненный СКТН-Г Аэросилом R 106 (20%)		
	СКТН Г	СКТН Г + МОС-3-Zn	СКТН Г + МОС-3-Co	СКТН Г	СКТН Г + МОС-3-Zn	СКТН Г + МОС-3-Co
250	5,5	34,0	30,0	17,0	45,0	42,0
260	4,5	26,5	24,0	11,5	41,0	37,5
270	3,0	15,5	14,5	10,0	26,5	23,0
280	0,5	7,5	6,5	8,0	14,0	12,0

Изучена термостабильность наполненных (Аэросил R 106 30 %) и ненаполненных несшитых силиконовых смесей на основе СКТН-Г при температуре 280 °С в зависимости от содержания добавок продуктов **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co**. Оценка тер-

мостабильности проводилась по времени гелеобразования. Добавки **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co** в количестве $7 \cdot 10^{-3}$ - $2,1 \cdot 10^{-2}$ г-ат металла/(кг смеси) в ненаполненный каучук увеличивают время гелеобразования с 0.15 до 7-8 ч, а в наполненный каучук с 3 до 15-17 ч. Дальнейшее увеличение количества добавок **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co** не влияет на время гелеобразования.

Для изучения совместного влияния наполнителя и модифицирующей добавки на процесс термоокислительной деструкции наполненных каучуков методом ТГА исследованы следующие составы, содержащие в качестве наполнителей золь-гель гидролизат ТЭОС (20%), ТЭОС+ТБТ (20%), Аэросил R 106 (20 %), а также эти же составы с добавками **МОС-3-Zn**, **МОС-3-Co** в количестве $7 \cdot 10^{-3}$ г-ат металла/(кг смеси). Нагревание анализируемых образцов на воздухе проводили со скоростью 5 град/мин.

Применение таких наполнителей, как Аэросил R-106, диоксид кремния, диоксид титана, полученных золь-гель методом и добавки продуктов **МОС-3** повышают начало термоокислительной деструкции ($\Delta m=5\%$) на 100-170 °С.

В работе изучено термостабилизирующее влияние добавки продукта **МОС-3-Zn** (содержание $7 \cdot 10^{-3}$ г-ат металла/кг смеси) на физико-механические показатели резин на основе образцов промышленного компаунда П-710 (А), прогретых при температурах 250, 280 °С. Установлено, что при 20 °С и после термостатирования при 250 °С в течении 5 ч физико-механические показатели для модифицированных и немодифицированных образцов сопоставимы. После термостатирования при 280 °С в течении 5 ч модифицированные образцы обладают более высокими прочностными показателями и более низким значением относительного удлинения.

2.3 Диэлектрические характеристики полидиметилсилоксановых жидкостей

Изучено влияние добавок продуктов **МОС-2**, **МОС-3** на диэлектрические характеристики кремнийорганической жидкости ПМС-50. В температурном диапазоне от 20 до 270 °С (рабочий температурный интервал жидкости ПМС-50) определены диэлектрическая проницаемость ϵ' , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, электрическая прочность E , удельное объемное сопротивление ρ_v при частоте 1000 Гц модифицированной и немодифицированной ПМС-50. Установлено, что при 20 °С электрическая прочность ПМС-50, модифицированной продуктами **МОС-3** превышает

значение электрической прочности исходной ПМС – 50 в несколько раз, удельное объемное сопротивление возрастает на 2-3 порядка (табл. 6). Низкие значения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ свидетельствуют о наличии в макромолекулах полимеров отдельных группировок, обладающих небольшой полярностью.

Таблица 6

Диэлектрические характеристики кремнийорганической жидкости ПМС-50 с добавкой продуктов МОС – 3

Металл в добавке МОС-3	ϵ'	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$E_{\text{пр.}}$ кВ/мм	ρ_v , Ом·м
Количество металла в МОС-3 = $7 \cdot 10^{-4}$ г-ат /кг				
Be	2,3	2	25	$4,5 \cdot 10^{14}$
Mg	2,4	3	15	$8,0 \cdot 10^{13}$
Ca	2,4	3	17	$6,3 \cdot 10^{13}$
Ba	2,5	4	22	$2,1 \cdot 10^{13}$
Zn	2,4	1	28	$1,0 \cdot 10^{14}$
Co	2,4	3	24	$8,0 \cdot 10^{13}$
Ni	2,4	2	24	$6,3 \cdot 10^{13}$
Количество металла в МОС-3 = $4,6 \cdot 10^{-4}$ г-ат /кг				
Fe	2,4	4	16	$2,1 \cdot 10^{13}$
Cr	2,4	5	20	$1,7 \cdot 10^{13}$
Ce	2,4	4	27	$3,3 \cdot 10^{12}$
Sm	2,4	5	29	$2,5 \cdot 10^{12}$
Er	2,4	5	29	$2,0 \cdot 10^{12}$
Исходный ПМС-50	2,7	4	10	$1,1 \cdot 10^{10}$

При повышении температуры ϵ' модифицированной ПМС-50 понижается, также как у немодифицированной ПМС-50 и минерального масла ГК-500. Наименьший рост $\operatorname{tg} \delta$ при повышении температуры наблюдается у жидкости, модифицированной продуктом **МОС-3-Zn**. При увеличении температуры ρ_v уменьшается, однако при температуре 250 °С у жидкости ПМС-50 с добавкой **МОС-3-Zn** $\rho_v = 5 \cdot 10^{11}$ Ом·м, что характеризует ее, как термостойкий диэлектрик.

Полученные модифицированные жидкости можно рекомендовать в качестве аналога трансформаторного минерального масла, применение которых позволит увеличить срок эксплуатации силовых трансформаторов.

Выводы

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы 3 типа новых олигомерных и полимерных, совместимых с полиорганосилоксанами, металлсодержащих орга-

носилоксанов (МОС) реакцией гидросилилирования ацетилацетонатов ряда 2-и 3-валентных металлов моно-, би- и полифункциональными органогидридсилоксанами.

2. На примере модельной реакции ацетилацетоната цинка с гептаметилтрисилоксаном методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что гидросилилирование ацетилацетонатов органогидридсилоксанами протекает как по связям $>C=O$, так и по $>C=C<$ связям ацетилацетонатного фрагмента.
3. Методом ультразвукового (УЗ) диспергирования осажденных и пироженных кремнеземов в низкомолекулярном диметилсилоксановом каучуке марки СКТН-Г с последующей модификацией композиций добавками МОС получены силиконовые вулканизаты с улучшенными физико-механическими показателями, по сравнению с валковым способом введения наполнителей.
4. Использование метода золь-гель технологии получения наполнителей на основе тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана с применением УЗ-диспергирования позволяет получать вулканизаты на основе СКТН-Г, содержащего наноразмерные диоксид кремния и диоксид титана и добавки МОС, с улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с аналогичными осажденными промышленными наполнителями.
5. Показано, что введение добавок МОС в полидиметилсилоксановые жидкости приводит к существенному повышению их термоокислительной стабильности, увеличивая время гелеобразования при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 100 раз, повышает в 2-3 раза электрическую прочность и увеличивает удельное объемное сопротивление на 2-3 порядка.
6. Полученные модифицированные полидиметилсилоксановые жидкости с добавками продуктов МОС с улучшенными диэлектрическими характеристиками можно рекомендовать в качестве трансформаторных масел длительной эксплуатации. Высокие выходы коксового остатка (82-87%) при термоокислительной деструкции МОС позволили сделать предположение о возможности их использования в качестве предкерамических материалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Костылева Е.И., Рыбкина Т.И., Костылев И.М., Копылов В.М. О синтезе и свойствах новых металлсодержащих кремнийорганических соединений // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», - 2009. -Т.52, Вып. 6. - С. 89-91.
2. Копылов В.М., Костылева Е.И., Костылев И.М., Ковязин А.В. Кремнеземные наполнители для силиконовых каучуков // Каучук и резина. -2010. -Вып. 5. - С. 32-43.
3. Костылева Е.И., Костылев И.М., Кириченко Э.А., Белюкин М.С. Наполнение полидиметилсилоксанового каучука // Тез. докл. III научно-технической конф. молодых ученых и аспирантов НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева.- Новомосковск, 2001. - С. 221.
4. Костылева Е.И., Костылев И.М., Кириченко Э.А., Машутина Г.Г. Наполнение полимеров, полученных эмульсионным методом в ультразвуковом поле // Тез. докл. XXIII научно-технической конф. НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева.- Новомосковск, 2002. - С. 78-79.
5. Костылева Е.И., Кириллова И.В., Костылев И.М., Машутина Г.Г., Лаптев С.А., Рыбкина Т.И. Модификация полимеров гидролизующимися соединениями металлов и кремния // Успехи в химии и химической технологии: Статья в сб. научн. трудов XVII Международной конф. молодых ученых.- Москва, -2003. -Т. XVII № 6 (31). - С. 16-20.
6. Костылев И.М., Дорогов А.В., Костылева Е.И., Рыбкина Т.И. Наполнение диметилсилоксановых каучуков синтетическими дисперсными наполнителями // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XV Российской студ. научн. конф.- Екатеринбург, 2005. - С. 322-323.
7. Кашинская А.В., Костылева Е.И., Костылев И.М., Рыбкина Т.И. Синтез и исследование новых металлсодержащих кремнийорганических соединений // Успехи химии и химической технологии: Статья в сб. научн. трудов III Международ. конгресса молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2007» -Москва, 2007. - Т. XXI. №6(74). -С.28-31.

8. Костылев И.М., Костылева Е.И., Копылов В.М., Рыбкина Т.И. Синтез и исследование новых хелатных кремнийорганических соединений // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- М.:Граница, 2007. - Т.2. - С. 328.
9. Костылева Е.И., Копылов В.М., Костылев И.М., Рыбкина Т.И. О синтезе и свойствах новых металлсодержащих кремнийорганических соединений // Научно-технические химические технологии-2008: Тез. докл. XII Международной научно-технической конф.- ВолгГТУ.-Волгоград, 2008. - С. 233.
10. Кузнецова А.О., Сухина О.А., Костылева Е.И., Рыбкина Т.И.. Модификация силиконовых диэлектриков кремнийорганическими металлохелатами // Успехи в химии и химической технологии: Статья в сб. научных трудов V Междунар. конгресса молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2009», - Москва, 2009. -Т. XXIII. №5(98).- С. 56-60.
11. Е.И. Костылева, Рыбкина Т.И., Костылев И.М., В.М. Копылов. Гидросилилирование ацетилацетонатов металлов // Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение: Тез. докл. XI Андриановской конф.- Москва, – 2010. -С. 142.

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева