

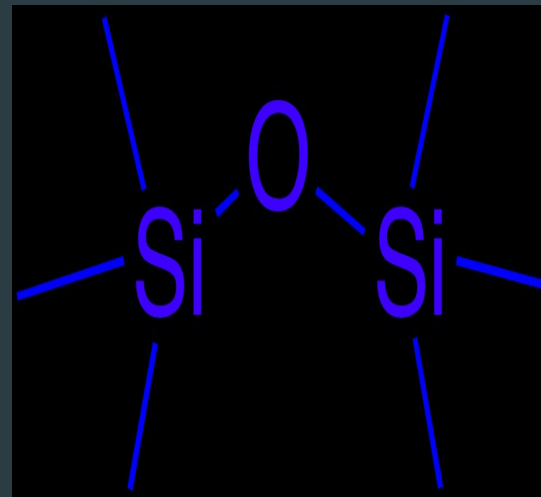
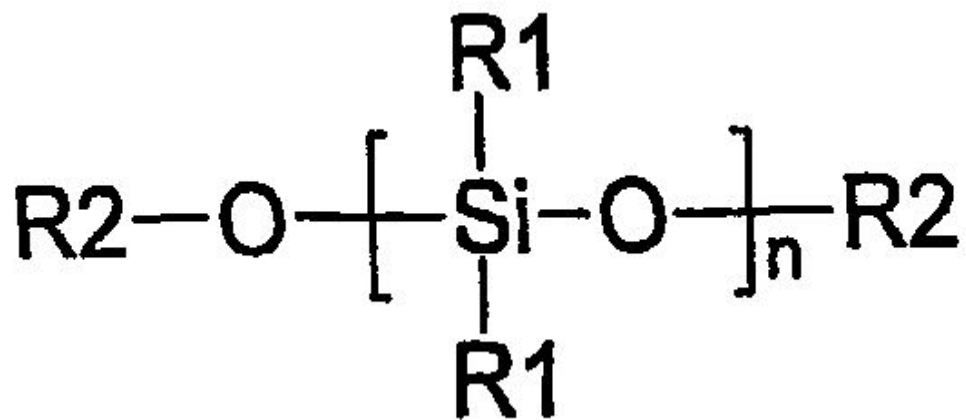
ПОЛИСИЛОКСАНЫ

► Классификация полимеров :

Полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и органических элементов -- кислорода, азота, серы; при этом углерод входит лишь в состав групп, обрамляющих главную цепь:

- полиорганосилоксаны
- полиэлементоорганосилоксаны
- полиорганосилозаны
- полиорганосилтианы
- полиорганосиланы
- полиорганосилазоксины

- ▶ Полисилоксаны (полиорганосилоксаны) – кислородосодержащие высокомолекулярные кремнийорганические соединения с химической формулой $[R_2SiO]_n$, где R = органическая группа (метильная, этильная или фенильная). Сейчас этого определения придерживаются уже крайне редко, и в «силиконы» объединяются также полиорганосилоксаны (например силиконовые масла типа ПМС, гидрофобизаторы типа ГКЖ или низкомолекулярные каучуки типа СКТН) и даже кремнийорганические мономеры (различные силаны), стирая различия между понятиями «силиконы» и «кремнийорганика».



► Структура и свойства

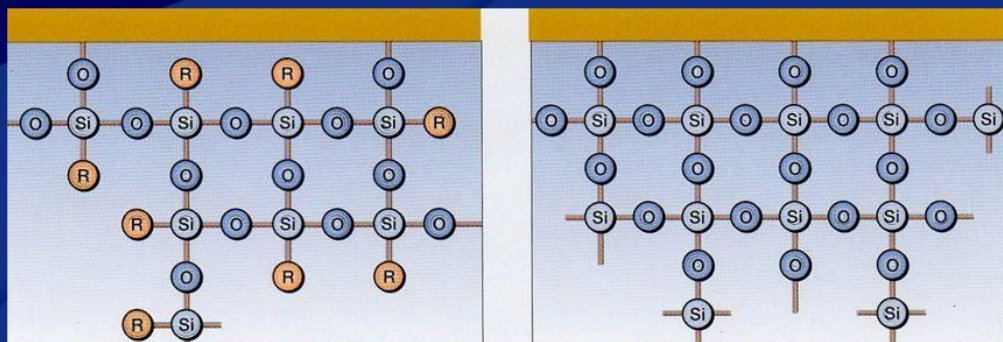
Многие особенности механических и физико-химических свойств кремнийорганических полимеров этого класса связаны с высокой гибкостью их макромолекул и относительно малым межмолекулярным взаимодействием. Малое межмолекулярное взаимодействие полиорганосилоксанов обуславливает их более низкие температуру кипения и теплоту испарения, чем у углеводов равной молекулярной массы.

Исключительная гибкость силоксановой цепи утрачивается при переходе от линейной структуры к лестничной. Так, высокомолекулярный лестничный полифенилсилсесквиоксан $(C_6H_5SiO_{1,5})_n$ не размягчается до $350^\circ C$. Линейные и разветвленные полиорганосилоксаны невысокой молекулярной массы -- вязкие бесцветные жидкости. Высокомолекулярные линейные полиорганосилоксаны -- эластомеры, сшитые и разветвленные-- твердые хрупкие стеклообразные вещества.

Линейные, разветвленные и лестничные полимеры растворимы в большинстве органич. растворителей (алифатич. и ароматич. углеводородах, их галогенпроизводных, кетонах, эфирах), но плохо растворимы в низших спиртах. Полиорганосилоксаны устойчивы к действию большинства кислот и щелочей; разрыв силоксановой связи вызывают лишь концентрированные щелочи и концентрированная серная кислота.

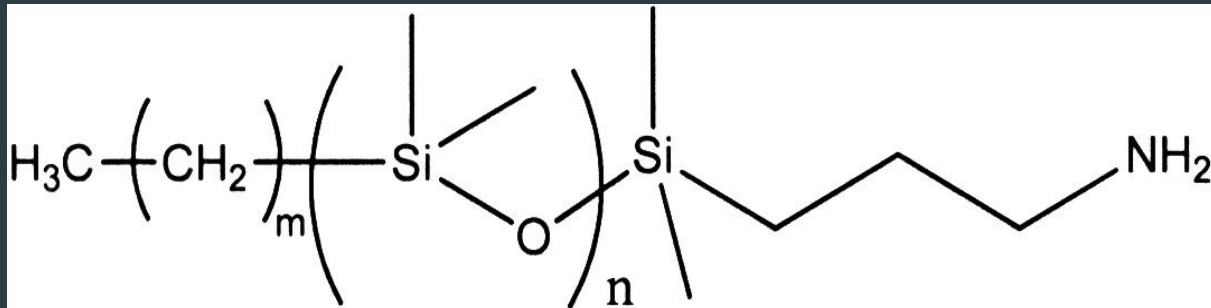
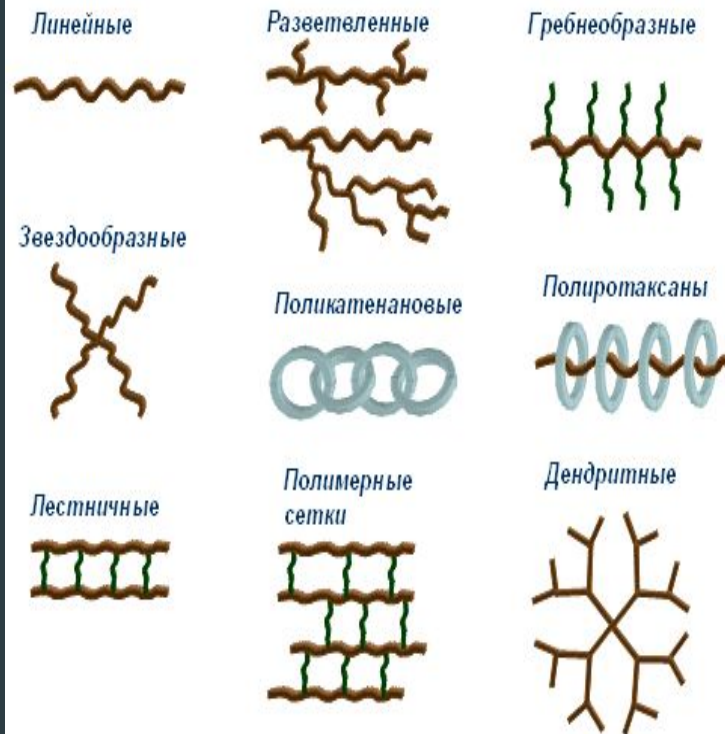


СТРУКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНОВ



MyShared

Различные типы макромолекул



- ▶ Полиорганосилоксаны характеризуются высокой термической стойкостью, что обусловлено высокой энергией и полярностью связи Si -- O. Органические радикалы у атома кремния стойки к термоокислению из-за поляризации связи Si-- C. При термодеструкции линейных полимеров, имеющих концевые гидроксильные группы, наблюдается деполимеризация и образование низкомолекулярных циклических продуктов:
- ▶ В отсутствие катализаторов полимеризации термодеструкция полидиметилсилоксанов начинается при 320-- 330 °С. Следы щелочей снижают температуру начала деструкции до 270--280 °С. Если концевые гидроксильные группы полидиметилсилоксана блокировать триметилсилоксигруппами, температура начала деструкции возрастает до 380--400 °С.
- ▶ Разветвленные и сшитые полиорганосилоксаны при термоокислительной деструкции теряют в основном обрамляющие органические радикалы. Устойчивость органических радикалов к термоокислительной деструкции убывает в следующем ряду: C₆H₅>CH₃>C₂H₅>высшие алкилы. В результате окисления органических радикалов число поперечных сшивок в полимере возрастает, он становится более жестким и вместе с тем сохраняет достаточную эластичность.

- ▶ Полиорганосилоксаны обладают высокими диэлектрическими характеристиками. Сшитый полидиметилфенилсилоксан при 20 °С имеет тангенс угла диэлектрических потерь $(1-2) \cdot 10^{-3}$, диэлектрическая проницаемость 3--3,5 (при 800 гц), уд. объемное электрич. сопротивление 1000 Ом м (10¹⁷ ом-см) и электрич. прочность 70 -- 1000 Мв/м, или кв/мм, при толщине образца 50 мкм.
- ▶ Полиорганосилоксаны имеют невысокую механическую прочность в сравнении с такими высокополярными органическими полимерами, как, например, полиамиды и отвержденные эпоксидные смолы. Для повышения механических свойств полиорганосилоксанов в органические радикалы у атома кремния вводят полярные группы. Известны полиорганосилоксаны, у которых к атомам кремния присоединены радикалы C_1CH_2- , $CF_8CH_2CH_2-$, $C_6H_5NHCH_2-$, $CNCH_2CH_2-$, ClC_6H_4- , ClC_6H_3- и др. Введение полярных групп, помимо увеличения механической прочности, позволяет улучшить и некоторые другие свойства полимера (например, устойчивость к действию растворителей). Для получения полиорганосилоксанов с полярными группами используют соответствующие мономеры.

▶ Применение полисилоксанов :

На основе полиорганосилоксановых смол и асбеста, стеклянного волокна, кремнезема, карборунда, каолина, слюды и других неорганических материалов путем прессования при нагревании в присутствии катализаторов получают теплостойкие пластические массы, применяемые в электропромышленности, в авиации и т. д. Особенно широко используются слоистые пластические массы из полиорганосилоксановых смол и стекловолокна или стеклотканей, обладающие наряду с высокой теплостойкостью хорошей механической прочностью.

Органосиликатные материалы применяются в виде покрытий, паст, пресс-композиций, связующих высокотемпературных стеклопластиков. Они обладают комплексом ценных свойств, что обеспечивает существенное преимущество их перед другими традиционными типами материалов и покрытий.

Прежде всего необходимо отметить высокую силу сцепления органосиликатных покрытий с металлическими и неметаллическими поверхностями. Долговечность покрытий из органосиликатных материалов на основании результатов практических испытаний оценивается сроком до 20 и более лет.



► Современный уровень полисилоксанов

Полисилоксановые гибриды создаются на основе органической смолы (например, эпоксидной или акрилатной), метоксифункциональной силиконовой смолы (например, Dow Corning® 3074 Intermediate) и аминсилана (например, Xiameter® QFS 6011 Silane). Силан служит связующим между органической и силиконовой смолой. Аминогруппа взаимодействует с функциональной группой органической смолы, а алкоксильные группы силана гидролизуются и по реакции соконденсации взаимодействуют с соответствующими группами силиконовой смолы (рис. 5).

Органическая реакция протекает в течение нескольких часов после смешивания. Неорганическая реакция с силиконом требует добавления катализаторов в виде титаната (для гидролиза) и олова (для конденсации), а также присутствия влаги в окружающей среде. При этом образуется спирт, улетучивающийся как ЛОС, что ведет к потере массы (усадка пленки) и, потенциально, растрескиванию пленки. При взаимодействии с атмосферной влагой реакция начинается немедленно, но эти неорганические реакции могут продолжаться долгое время после нанесения покрытия и могут привести к его охрупчиванию.

Использование силанов в рецептуре краски требует гидролиза и конденсации мономеров силана уже после нанесения покрытия. Это означает, что многие химические процессы должны происходить при условиях, не всегда идеальных. С другой стороны, силиконовые полимеры уже завершили большую часть реакций, ведущих к образованию сшитой структуры в смоле, таким образом, для получения пленки с хорошими свойствами требуется меньше времени и энергии.

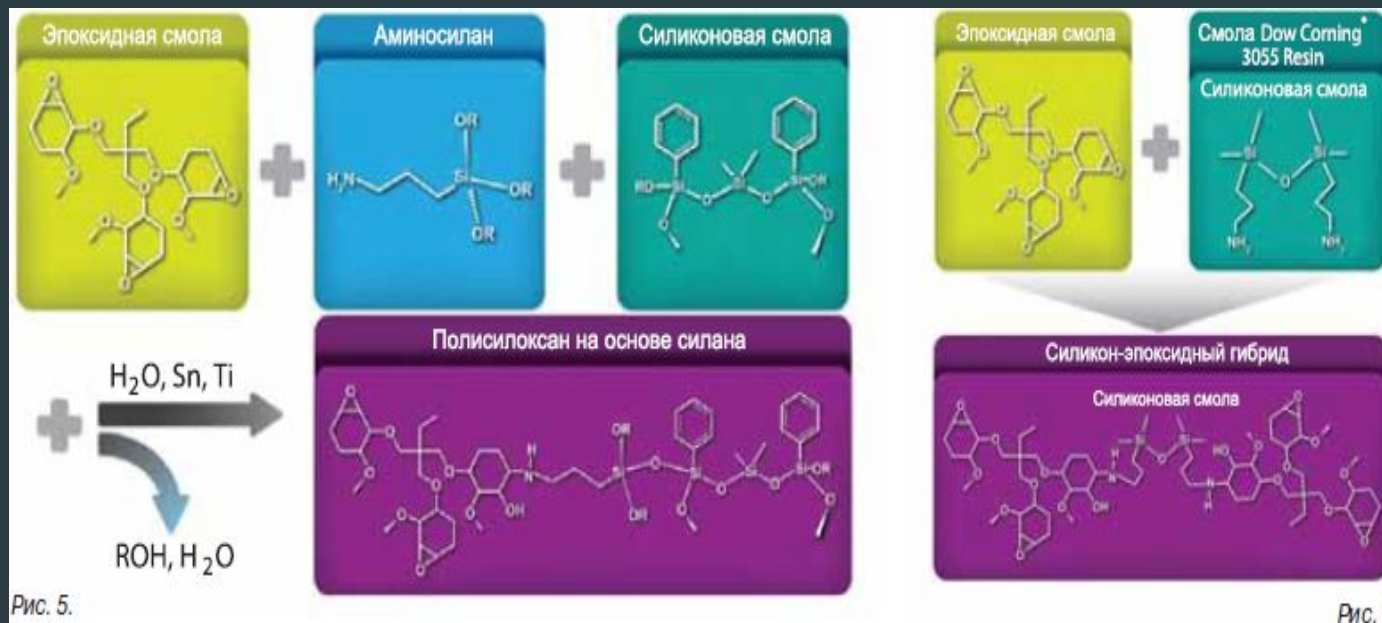


Рис. 5.

Рис. 6.

► Вывод :

Все кремнийорганические полимерные материалы обладают невысокой механической прочностью, хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой термостойкостью, гидрофобностью, физиологической инертностью, высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, морозостойкостью, высокой водо- и атмосферостойкостью. Кремнийорганические полимерные материалы довольно стойки к действию слабых кислот и щелочей, многих растворителей, топлив и минеральных масел, не кристаллизуются.

Материалы на основе кремнийорганических полимеров нашли широкое применение в электротехнической, радиотехнической, резинотехнической, металлургической и других отраслях промышленности, а также в медицине и быту.