

УДК 541.64:547(1'128+244)

НОВЫЕ ПОЛИКАРБОРАНИЛМЕТИЛДИОРГАНОСИЛОКСАНЫ И ВУЛКАНИЗАТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. Б. А. Измайлов^а, В. А. Васнев^{а,*}, Г. Д. Маркова^а

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: vasnev38@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Синтезированы новые высокотермостойкие поликарборанилметилдиорганосилоксаны поликонденсацией 1,7-бис-[гидрокси(диметил)силлилметил]-*м*-карборана с бис-(диметиламином)диорганосиланами. Показано, что при замене в полимерной структуре диметилсилоксановых звеньев на метилфенилсилоксановые или дифенилсилоксановые образуются аморфные полимеры. Полимеры обладают высокой термостойкостью и устойчивостью к действию щелочного реагента. На основе поликарборансилоксанов получены термостойкие вулканизаты, обладающие высокими прочностными характеристиками при температурах от –40 до +300°C (на воздухе) и устойчивые к воспламенению.

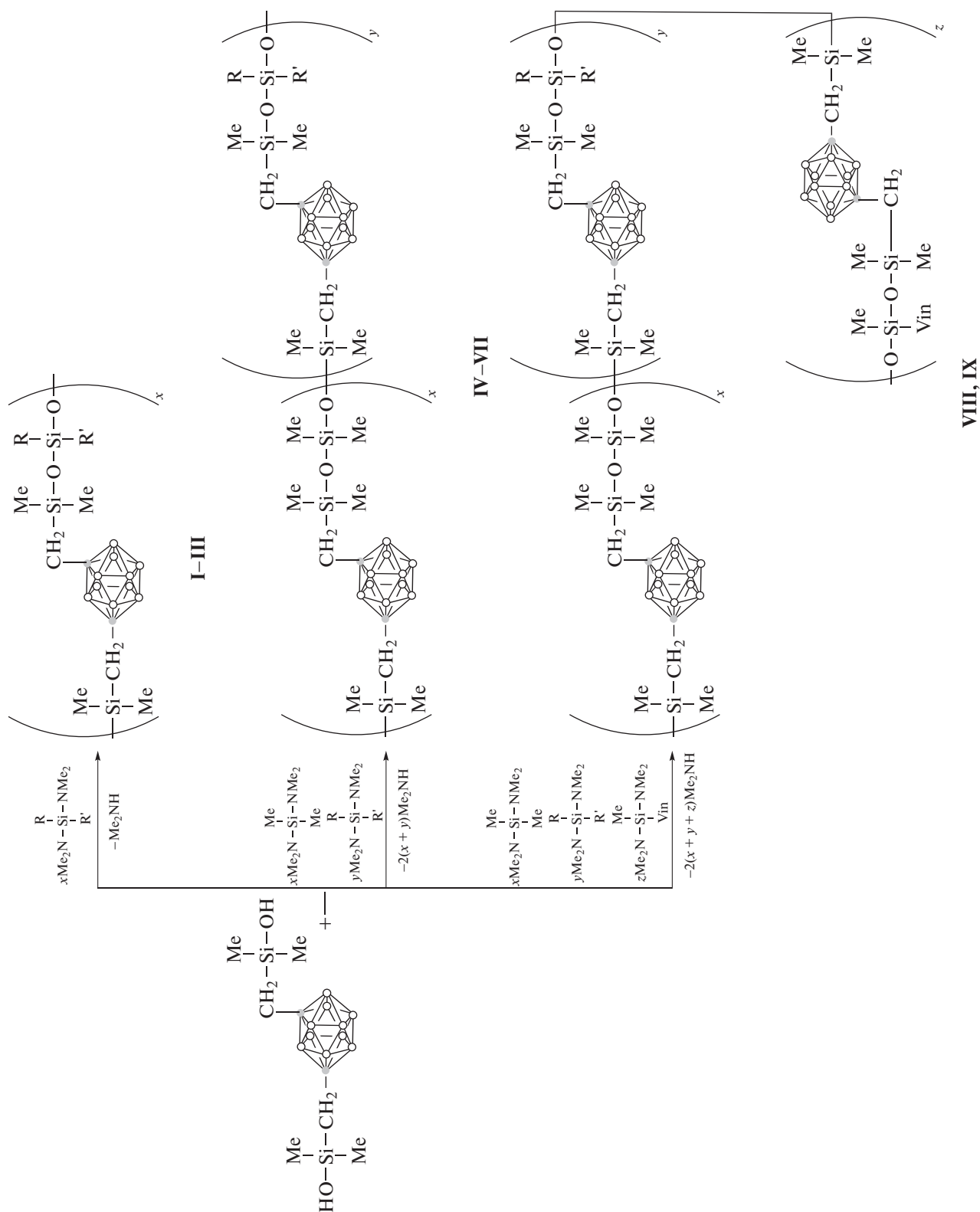
DOI: 10.31857/S2308113920030055

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно большое число полимеров, содержащих кремниевые производные карборанов [1]. В последние годы были опубликованы обзоры по синтезу и исследованию карборансилоксановых структур [2–4]. Среди экспериментальных работ особое внимание уделено поликарборансилоксанам [5–10]. Следует отметить фундаментальные работы [3, 9, 10], в которых впервые сообщено о В-замещенных поликарборансилоксанах и установлено влияние силоксанового фрагмента и места расположения карборанового ядра в макромолекуле на свойства полимера. Основным недостатком карборансилоксановых полимеров заключается в нестабильности связи $C_{кб}-Si$ [11]. Ранее было показано, что для устранения этого недостатка необходимо вве-

сти метиленовую группу между атомом кремния и карборановым ядром, что придает химическую и термическую стабильность образующейся связи $C_{кб}-CH_2-Si$ [12].

В данной работе использовали содержащий такие связи 1,7-бис-[гидрокси(диметил)силлилметил]-*м*-карборан(диол), полученный гидролизом в аммиачной воде 1,7-бис-[хлор(диметил)силлилметил]-*м*-карборана, который, в свою очередь, синтезировали обменной реакцией 1,7-бис-[броммагнийметил]-*м*-карборана с диметилдихлорсиланом по разработанной методике [13]. Также приведены результаты синтеза и исследования свойств новых термостойких полимеров на основе диола и бис-(диметиламином)диорганосиланов и полученных на их основе вулканизатов:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методы исследования

Для синтеза полимеров I–IX (табл. 1) исполь-

зовали 1,7-бис-[гидрокси(диметил)силлилметил]-*m*-карборан(диол), $T_{\text{пл}} = 128.5\text{--}129^\circ\text{C}$ (из гексана), полученный по методике [12]. Бис-(диметил-амино)диметилсилан 99.1%, $T_{\text{кип}} = 102\text{--}104^\circ\text{C}$

Таблица 1. Синтез полимеров из 6.4 г (2×10^{-2} моля) диола и бис-(диметиламино)диорганосилоксанов

Бис-(диметил-амино)диорганосилоксан	Количество		Полимер	Количество	
	г	моль		г	%
XIII	2.92	2×10^{-2}	I	6.77	90
XIV	4.16	2×10^{-2}	II	7.97	91
XV	5.20	2×10^{-2}	III	9.20	92
XIII	1.96	1.34×10^{-2}	IV	7.0	88
XIV	1.28	6.6×10^{-3}			
XIII	0.96	6.6×10^{-3}	V	7.20	86
XIV	2.79	1.34×10^{-2}			
XIII	2.22	1.52×10^{-2}	VI	7.20	89
XV	1.30	4.8×10^{-3}			
XIII	1.96	1.34×10^{-2}	VII	7.40	88
XV	1.78	6.6×10^{-3}			
XIII	1.93	1.32×10^{-2}	VIII	7.14	90
XIV	1.78	6.6×10^{-3}			
XVI	0.03	2×10^{-4}			
XIII	1.93	1.32×10^{-2}	IX	7.50	90
XV	1.78	6.6×10^{-3}			
XVI	0.03	2×10^{-4}			

(XIII); бис-(диметиламино)метилфенилсилан 99.2%, $T_{кип} = 112-114$ град/1 мм рт.ст. (XIV); бис-(диметиламино)дифенилсилан 99.5%, $T_{кип} = 120-122$ град/1 мм рт.ст. (XV); бис-(диметиламино)метилвинилсилан 90.1%, $T_{кип} = 108-110^{\circ}C$ (XVI) (пента силикон). Все вещества применяли без дополнительной очистки.

Для получения вулканизатов использовали армирующие наполнители: аэросил А-300 ($S_{уд} = 300$ м²/г, диаметр частиц 5×20 мкм, насыпная плотность 50 г/л) и бесцветный метасиликат магния MgSiO₃ (Chem Spider 55584) с $d_4^{20} = 3.28$ г/см³. Антиоксидантом служил оксид железа (редоксайд; ТУ-6-10-667-74); пероксид дикумила (CAS 80-43-3) применяли в качестве вулканизирующего агента. Испытания вулканизатов на предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве, модуль Юнга, относительное и остаточное удлинение, теплостойкость проводили согласно ГОСТ 9.024-74. Прочностные характеристики вулканизатов X–XII определяли на приборе “LLOYD LK-5-K Instruments”.

Спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре фирмы “Bruker” AMX-400 в ДМСО-d₆. ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре “Vertex 70v” фирмы “Bruker” с разрешением 4 см⁻¹. Термогравиметрические испытания проводили на приборе “Netzsch DSC Jupiter STA 449 F3”. Кислородный индекс определяли по ГОСТ 50810-95.

Синтез 1,7-бис-[гидрокси(диметил)силилметил]-м-карборана(диола)

Брали 25%-ный эфирный раствор 2 г (5.6×10^{-3} моля) 1,7-бис-[хлор(диметил)силилметил]-м-карборана и медленно добавляли при перемешивании к 0.45 г (1.1×10^{-2} моля) 5%-ного водного раствора NaOH при температуре $-5^{\circ}C$. Через 1 ч эфирный слой отделяли, сушили над Na₂SO₄, отгоняли эфир на ротормном испарителе и полученный 1,7-бис-[гидрокси(диметил)силилметил]-м-карборан кристаллизовали из гептана; $T_{пл} = 128^{\circ}C$ ($128.5-129^{\circ}C$ [3]). Выход продукта составил 1.7 г (95%).

Таблица 2. Состав, молекулярные массы, содержание В и Si, температура стеклования полимеров I–IX

Обозначение полимера	R	R'	Количество звеньев, мол. доли			$M_w \times 10^3$	Найдено/вычислено, %		$T_c, ^\circ\text{C}$
			x	y	z		B	Si	
I	Me	Me	1	0	0	47	28.48/28.69	23.11/22.36	–50
II	Me	Ph	1	0	0	137	25.12/24.63	19.07/19.20	–13
III	Ph	Ph	1	0	0	130	20.85/20.99	16.98/16.82	–35
IV	Me	Ph	0.67	0.33	0	132	27.50/27.21	21.38/21.21	–38
V	Me	Ph	0.33	0.67	0	55	25.38/25.84	20.53/20.14	–23
VI	Ph	Ph	0.76	0.24	0	153	26.90/26.59	20.35/20.72	–33
VII	Ph	Ph	0.67	0.33	0	165	25.35/25.88	20.38/20.14	–26
VIII	Me	Ph	0.66	0.33	0.01	125	27.48/27.24	21.73/21.23	–38
IX	Ph	Ph	0.66	0.33	0.01	153	26.13/25.92	20.12/20.20	–25

Примечание. M_w определяли методом светорассеяния в хлороформе.

Синтез полимеров I–IX

Полимеры получали медленным добавлением диола в смеси толуол–эфир (соотношение 3 : 1 по объему) к *бис*-(диметиламино)диорганосилану (XIII–XV), либо к смеси соединений XIII–XVI при 40°C с постепенным повышением температуры до 180°C и прекращения выделения диметиламина. Для перемешивания реакционной массы и удаления газообразных продуктов смесь продували аргоном со скоростью 0.2 л/ч. Далее полимеры растворяли в толуоле, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высаживали 10-кратным избытком метанола. Полученный осадок вновь растворяли в толуоле, высаживали в метанол, отфильтровывали и сушили в вакууме (133 Па) при 180°C. Загрузка мономеров и выход полимеров представлены в табл. 1.

Получение вулканизатов X–XII

Переработку и получение вулканизатов (100–200 г) проводили на лабораторных смесительных вальцах, имеющих размер валков 160 × 130 мм, фрикцию валков 1 : 1.26, температуру валков 20–50°C. В состав вулканизатов вводили ингредиенты при 50°C в следующем порядке (весовые части): 100 полимера, 2.5 оксида железа (антиоксидант), 30 усиливающего наполнителя (диоксид кремния или силикат магния) и 1.0–2.5 вулканизирующего агента (перекись дикумила). После формирования из смеси при 50°C плоских пластин толщиной 2 мм вулканизацию осуществляли в термостате при 150°C в течение 20 мин с по-

следующей поствулканизацией при 150–200°C и давлении 0.5 кг/см² в течение 24 ч.

Таким образом, из 100 г полимера VIII, 30 г диоксида кремния (А-300), 2.5 г перекиси дикумила и 2.5 г оксида железа получили 120 г (89%) вулканизата X; из 100 г полимера IX, 30 г диоксида кремния (А-300), 2.5 г перекиси дикумила и 2.5 г оксида железа – 122 г (90%) вулканизата XI; из 100 г полимера IX, 30 г силиката магния, 2.5 г перекиси дикумила и 2.5 г оксида железа – 121 г (89%) вулканизата XII.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при поликонденсации 1,7-*бис*-[гидрокси(диметил)силилметил]-*м*-карборана с эквимольным количеством *бис*-[(диметил)амино]диорганосиланов образуются высокомолекулярные полимеры с последовательным чередованием 1,7-*бис*-[(диметил)силилметил]-*м*-карборановых и диорганосилоксановых звеньев (см. схему).

Состав и некоторые характеристики полимеров I–IX приведены в табл. 2. Строение полученных полимеров подтверждено данными элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹H в области 0.41–0.49 м.д. наблюдаются сигналы от групп SiCH₃; в области 2.13–2.15 м.д. – сигналы от групп SiCH₂; в спектрах полимеров II–IX присутствуют сигналы с химическими сдвигами протонов фенильных радикалов (6.96–6.98 м.д.) и у полимеров VIII, IX винильных (5.58 и 6.13 м.д.) групп. В ИК-спектрах полимеров

Таблица 3. Значения механических характеристик вулканизата X при разной температуре испытания

<i>T</i> , °C	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
300	3.6	0.48	16
260	3.7	0.85	32
200	4.1	1.19	33
25	3.6	3.73	133
–20	17.8	4.0	185
–30	26.9	10.67	58
–40	98.3	14.80	23

имеются характерные полосы валентных колебаний связей В–Н ядра и связей –Si–O–Si– в области 2600 и 1090–1020 см⁻¹ соответственно. Для валентных и деформационных колебаний групп –Si–CH₃, валентных колебаний групп C₆H₅ и деформационных колебаний связей –Si–CH₂– в спектрах проявляются полосы при 820–800 и 1260, 1730, 1630 и 1220–1180 см⁻¹ соответственно.

Полимеры I–IX представляют собой твердые вещества, растворимые в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, хлороформе. В гомополимере I взаимодействие электроположительных карборановых фрагментов одних цепей с электроотрицательными кислородсодержащими силоксановыми фрагментами других цепей увеличивает их тенденцию к кристаллизации. Замена в цепях гомополимеров диметилсилоксановых звеньев на метилфенилсилоксановые или дифенилсилоксановые приводит к образованию только аморфных полимеров II и III (табл. 1). Переход от диметилсилоксанового гомополимера I к сополимерам IV–VII с метилфенил- и дифенилсилоксановыми звеньями также способствует формированию аморфных структур. Найдено, что при замене 1 мол. % диметилсилоксановых звеньев на метилвинилсилоксановые образующиеся сополимеры VIII, IX способны вулканизоваться под действием пероксидов. Полимеры II–IX обладают высокой термостойкостью. Значения температуры начала их разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери массы, лежат в достаточно узких интервалах: в аргоне при 380–425 и 520–570°C; на воздухе при 350–380 и 435–570°C соответственно. Обработка раствора гомополимера I метилатом натрия по методике [14] показала устойчивость структур Si–CH₂–C_{кб} к расщеплению.

Было найдено, что сополимеры VIII и IX, содержащие 66 мол. % диметилсилоксановых звеньев, 33 мол. % метилфенилсилоксановых или дифенилсилоксановых звеньев и 1 мол. % метилвинилсилоксановых звеньев, могут быть использованы для создания вулканизатов. Эти сополи-

меры хорошо смешиваются с армирующими наполнителями и другими ингредиентами на двухвалковых вальцах или в смесителе Banbery. В качестве армирующих наполнителей можно использовать диоксид кремния или силикат магния, вулканизирующим агентом может служить перекись дикумила, а антиоксидантом – оксид железа.

Из сополимеров VIII и IX были получены вулканизаты X–XII. В табл. 3 показана температурная зависимость механических свойств вулканизата X, полученного из сополимера VIII и диоксида кремния.

Как видно, предел прочности вулканизата X при растяжении при 25°C в 8 раз выше, чем при 300°C и в 4 раза ниже, чем при –40°C. Из приведенных данных следует, что когда температура испытания вулканизата X понижается до температуры стеклования полимера VIII (*T*_с = –38°C), то модуль упругости и предел прочности на разрыв вулканизата увеличиваются, а относительное удлинение уменьшается.

В табл. 4 приведены механические свойства вулканизатов XI и XII, полученных при 25°C из полимера IX в присутствии различных армирующих наполнителей и выдержанных при 300°C на воздухе. Из табл. 4 видно, что вулканизат XI, содержащий диоксид кремния, имеет более высокие значения предела прочности, нежели вулканизат XII, содержащий силикат магния.

Следует отметить, что вулканизаты X–XII обладают сопротивлением разрыву в 30 кгс/см², остаются эластичными в течение 1000 ч при 260°C и 24 ч при 370°C, гибкость образцов сохраняется в течение 24 ч при 430°C и в течение 2 ч при 485°C. Из вулканизатов получены термостойкие покрытия, работающие в интервале температуры от –60 до +430°C. Указанные вулканизаты устойчивы к воспламенению, их кислородный индекс достигает значения 65. Для сравнения, кислородный индекс вулканизата из промышленного низко-температурного полидиметилсилоксанового кау-

Таблица 4. Механические свойства вулканизатов XI и XII, полученных из полимера IX при 25°C (после нагревания при 300°C)

Время нагревания, ч	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
Вулканизат XI, содержащий 30 весовых частей двуокиси кремния			
0	3.9	4.39	101
25	6.6	3.19	63
50	8.0	3.05	57
75	10.0	3.50	52
150	12.8	3.87	47
300	24.0	4.05	32
Вулканизат XII, содержащий 30 весовых частей силиката магния			
0	2.6	1.43	112
25	3.0	1.69	95
50	3.3	1.78	82
75	3.3	1.86	73
150	3.8	1.95	65
300	19.6	4.79	42

чука, содержащего 30 весовых частей диоксида кремния, составляет всего 37.

Исследование устойчивости вулканизата X к действию растворителей показало, что он не набухает в воде, метилом и этиловом спиртах, а набухает в ацетоне, ксилолах и CCl₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы новые полимеры с последовательным чередованием 1,7-бис-[(диметил)силилметил]-м-карборановых и диорганосилоксановых звеньев, которые обладают высокой термостойкостью и устойчивостью связей –Si–CH₂–CB₁₀H₁₀C– к действию спиртовых растворов щелочного реагента. На основе поликарбораносилоксанов получены термостойкие вулканизаты, обладающие высокими прочностными свойствами при температурах от –40 до +300°C и устойчивые к воспламенению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London.: Acad. Press, 2016.
2. *Patel M., Swain A.C.* Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements. / Eds by A. Abd-El-Aziz, Ch. Carraher jr., Ch. Pittman jr., M. Zeldin. New York: Wiley, 2007. P. 78. V. 8.
3. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 71.
4. *Vinas C., Nunez R., Romero I., Teixidor F.* Smart Inorganic Polymers: Synthesis, Properties, and Emerging Applications in Materials and Life Sciences / Eds by E. Hey-Hawkin, M. Hissler. New York: Wiley, 2019. P. 41.
5. *Zhang X., Kong L., Dai L., Zhang X., Wang Q., Tan Y., Zhang Z.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 4777.
6. *Han X., Fei H., Liu B., Tan Y., Zhang X., Xie L., Zhang X.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 7607.
7. *Jiang Y., Li X., Huang F., Zhou Y., Du L.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2015. V. 52. P. 476.
8. *Pingping L., Liu B., Zhang Z., Xie Z.* // Polym Degrad. Stab. 2017. V. 144. P. 304.
9. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Boldyrev K.L., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 524.
10. *Anisimov A.A., Ol'shevskaya V.A., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 1.
11. *Андрюанов К.А., Астапов Б.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1357.
12. *Kalinin V.N., Izmaylov B.A., Kazantzev A.A., Myakushev V.D., Zhdanov A.A., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 216. P. 295.
13. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 475.
14. *Калинин В.Н., Измайлов Б.А., Казанцев А.А., Захаркин Л.И., Андрюанов К.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 3. С. 616.