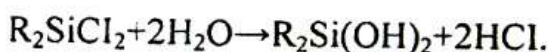


ПОЛІОРГАНOSИЛОКСАНИ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

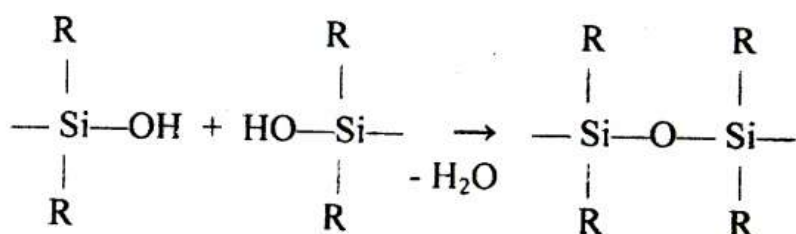
Л.В.Голобородько, А.Ю.Журенко, Ю.Ю.Куцомеля, Ю.В.Ліцман

Поліорганосилоксани(силікони) – це полімери, основним структурним компонентом яких є група, що містить ланцюг Силіцій – Оксиген - Силіцій, в якому поряд з атомом Силіцію розташована хоча б одна органічна група.

Вихідною сировиною для виробництва поліорганосилоксанів є алкілхлоросилани(R_nSiCl_{4-n}) та алкілетоксисилани($R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$). На першій стадії ці сполуки гідролізуються з утворенням силанолів($R_nSi(OH)_{4-n}$), наприклад:



На другій стадії молекули силанолів підлягають поліконденсації, відщеплюючи воду, і перетворюються на полімер, в якому є силоксанові зв'язки:



Отримані таким способом полімери мають невелику молекулярну масу, тому потребують додаткової обробки – нагріванню в присутності повітря та каталізаторів. Внаслідок цього процесу частина алкільних груп, пов'язаних з Силіцієм, окиснюється, а Оксиген, який займає їх місце, зшиває силоксанові ланцюги між собою. Молекулярна маса полімеру різко зростає і поліорганосилоксан, в залежності від природи алкільного радикалу, пов'язаного з Силіцієм, і від режиму обробки, набуває властивості в'язкої рідини, смоли чи каучука. Регулювання режиму термічної поліконденсації дозволяє змінювати число поперечних «зшивок» між окремими ланцюгами, отже й ступінь пластичності полімеру. Зміна складу вихідного алкілхлоросилану(R_nSiCl_{4-n}) також впливає на будову і властивості полімеру. Практично використовують суміші алкілхлоросиланів($n=1,2,3$) з різним значенням n . При $n>2$,1 утворюються силіконові рідини; при $n=2$ – еластичні каучуки; при $n<2$ – пластичні маси.

Полімерні матеріали на основі поліорганосилоксанів характеризуються унікальними властивостями, що зумовлено особливостями їхньої будови. Поліорганосилоксани мають неорганічний головний ланцюг. Енергія зв'язку Si-O(374кДж/моль) в 1,5 рази більша за енергію зв'язку C-C, а енергія зв'язку Si-C(242кДж/моль) практично дорівнює енергії зв'язку C-C(245кДж/моль). Таким чином, особливістю будови молекул поліорганосилоксанів є наявність міцного зв'язку між атомом Силіцію та атомом Оксигену і слабкого зв'язку між атомом Силіцію та атомом Карбону

алкільної групи. При частковому термічному відриві вуглеводневих груп виникають поперечні зшивки між молекулами, проте полімерний ланцюг не руйнується. Це є причиною значної термічної стійкості силіконів.

В'язкість силіконових рідин мало залежить від температури, що дозволяє отримувати на їх основі мастильні матеріали, які однаково придатні до використання при температурах від -70 до $+170^{\circ}\text{C}$ і навіть вище. Звичайні мастила на вуглеводневій основі в таких умовах або згущуються, або стають надмірно рідкими – в обох випадках вони перестають виконувати своє призначення. Силіконові мастила використовуються для змащування металічних прес-форм, деталей, у виробництві пластмасових та гумовотехнічних виробів, для обробки фільм у виробництві хімічних волокон, тощо.

Силіконові каучуки зберігають еластичність в температурному інтервалі від -60 до $+250^{\circ}\text{C}$. За своєю стійкістю до атмосферного впливу, ультрафіолетовому світлу, озону, окисникам, органічним розчинникам і т.п. гума на основі силіконових каучуків перевищує всі інші типи гум. Наприклад, полідиметилсилоксан з молекулярною масою 300000 являє собою каучук, на основі якого виготовляють силіконову гуму. Такий матеріал зберігає працездатність при 300°C до 500 годин, в той час як гуми на основі поширених ізопренових каучуків при цій температурі розкладаються. Зауважимо також, що морозостійкість ізопренових каучуків не нижче -45°C , а для силіконової гуми досягається робоча температура -80°C .

Поєднання термостійкості та відмінних електроізоляційних властивостей робить силіконові каучуки незамінними для електротехніки: звичайна ізоляція витримує нагрівання не вище $130-150^{\circ}\text{C}$, тоді як силіконова працює при $180-200^{\circ}\text{C}$ і не руйнується при короткотривалому нагріванні до $250-300^{\circ}\text{C}$. Навіть пожежа не призводить до повного руйнування силіконової ізоляції: під час її горіння на поверхні дроту утворюється плівка з оксиду силіцію.

Ще одна властивість силіконових полімерів – здатність надавати гідрофобність матеріалам, на які вони нанесені. Причиною цього є закріплення силіконового полімеру на поверхні (адсорбція) головним чином за допомогою полярних силоксанових груп. Вуглеводневі радикали в адсорбції участі не приймають – вони утворюють зовнішній шар на обробленій поверхні. Саме цей шар з неполярних органічних груп перешкоджає змочуванню поверхні водою. Оброблені силіконами тканини не промокають і в той самий час гарно пропускають повітря. Під час гідрофобізації силіконами поверхні порцелянових ізоляторів значно зменшується небезпека замикання внаслідок вологої плівки, що утворюється під час дощу, туману і т.п.

Таким чином, силіконові матеріали широко застосовуються у різних галузях промисловості. Ця група матеріалів може бути легко пристосована для використання з різною метою і має такі типові властивості як стійкість до дії високих температур, хімічних реагентів та старіння.