

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Nowe reaktywne żywice silikonowe

Paweł Rościszewski^{1,*}, Joanna Sołtysiak¹, Magdalena Łubkowska², Zbigniew Walkowiak²

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.003

Streszczenie: Opisano syntezę nowych odmian reaktywnych żywic silikonowych zawierających podstawniki winylowe i metakryloksypropylowe, sieciujących bardzo szybko (w ciągu kilkadziesiąt sekund) w temp. 100–150 °C w reakcji polimeryzacji z udziałem inicjatorów nadtlennych. Roztwory otrzymanych ciekłych żywic i ich mieszaniny z różnymi monomerami oraz polimerami organicznymi i krzemooorganicznymi, zdolnymi do polimeryzacji, mogą być wykorzystywane jako materiały powłokowe, spoiwa lub modyfikatory polimerów.

Słowa kluczowe: silikon, reaktywne żywice silikonowe, polimery krzemooorganiczne, materiały powłokowe, lepiszcza, modyfikatory.

New reactive silicone resins

Abstract: The synthesis of a new class of reactive silicone resins containing vinyl and methacryloxypropyl substituents has been described. These resins are very fast curing (in several tens of seconds) in the temperature range of 100 to 150 °C by polymerization reaction using peroxide initiators. Both the solutions of liquid resins and their mixtures with various polymerizable monomers as well as organic and organosilicon polymers can be used as coating materials, binders and in the modification of polymers.

Keywords: silicones, reactive silicone resins, organosilicon polymers, coating materials, adhesives, modifiers.

Jednym z ważniejszych kierunków wykorzystania różnych rodzajów monomerów, oligomerów i polimerów krzemooorganicznych jest modyfikacja tworzyw organicznych [1–3]. Do tego celu stosowane są najczęściej silany i polisiloksany zdolne do reakcji kondensacji lub kopolimeryzacji z polimerami organicznymi. Pierwszymi związkami krzemooorganicznymi zastosowanymi do poprawy przyczepności (adhezji) tworzyw organicznych do materiałów nieorganicznych były silany karbofunk-

cyjne [1, 4, 5]. W literaturze opisano metody syntezy tzw. funkcjonalizowanych polisiloksanów otrzymywanych najczęściej w reakcji karbofunkcyjnych silanów z polidimetylosiloksanami [6–9]. Polisiloksany tego typu zawierają reaktywne grupy końcowe (np. winylowe, epoksydowe, aminoalkilowe) i mogą być wykorzystywane m.in. do modyfikacji poliuretanów, żywic epoksydowych lub poliestrowych. Szerokie możliwości w modyfikacji polimerów organicznych i w syntezie nowych hybrydowych tworzyw „organiczno-nieorganicznych” pojawiły się wraz z rozwojem metod syntezy silseskwioxanów o strukturze klatkowej lub drabinkowej z różnymi podstawnikami karbofunkcyjnymi [10–23]. Ostatnio opublikowano metodę syntezy rozgałęzionych polimetylometakryloksypropylosiloksanów poprzez kopolime-

¹ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

² Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o., 37-310 Nowa Sarzyna.

* Autor do korespondencji; e-mail: pawel@rosciszewski.pl

ryzację emulsyjną polimetylosiloksanów z metakrylanem metylu i zastosowanie uzyskanych produktów do modyfikacji epoksy-poliestrowych i poliestrowych materiałów powłokowych [24]. Otrzymywaniu siloksanów funkcjonalizowanych grupami aminoalkilowymi poświęcona jest również publikacja współautorki niniejszego artykułu [25].

Prowadząc badania nad syntezą żywic i oligomerów silikonowych poświęcano również uwagę możliwościom ich wykorzystania do modyfikacji polimerów organicznych [26–32]. Klasyczne żywice metylo- i metylofenylosilikonowe produkowane są w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, co ogranicza niektóre zastosowania np. jako składników kompozycji emulsyjnych. Utwardzanie tych żywic polega na wielogodzinnym wygrzewaniu w temp. 160–220 °C, z użyciem specjalnych katalizatorów [27, 31, 32], co utrudnia ich wykorzystanie do modyfikacji tworzyw organicznych.

Poszukując możliwości eliminacji tych ograniczeń wykorzystano do syntezy nowych żywic, obok monomerów z podstawnikami metylowymi i fenyłowymi, dodatkowo monomery z podstawnikami oktylowymi, winylowymi i metakryloksypropylowymi. Dobierając różne rozpuszczalniki, katalizatory i modyfikując warunki syntezy udało się otrzymać ciekłe, nie zawierające rozpuszczalników organicznych, żywice silikonowe dobrze mieszające się z różnymi monomerami i polimerami organicznymi. Dla tego rodzaju żywic, zawierających ugrupowania nienasycone $C=CH_2$, udało się opracować dwie metody szybkiego sieciowania w podwyższonych temperaturach: 1) z udziałem związków zawierających ugrupowanie Si-H i katalizatorów platynowych, 2) z udziałem inicjatorów nadtlennych, umożliwiające sieciowanie w ciągu kilkudziesięciu sekund w temp. 100–150 °C.

Technologie wytwarzania tych nowych, reaktywnych żywic opracowali wspólnie autorzy z Instytutu Chemii Przemysłowej (IChP) i Zakładu Chemicznego „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie.

Nowe żywice, nazwane Megasil, zawierają obok podstawników metylowych, fenyloowych i ew. oktyloowych, dodatkowo reaktywne podstawniki winylowe $-CH=CH_2$ i metakryloksypropylowe $CH_2=C(CH_3)-O-C-O-(CH_2)_3-$. Żywice te są cieczami o lepkościach $> 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, masach molowych w zakresie od 800 do 5000 g/mol i utwardzają się po dodaniu wybranych inicjatorów nadtlennych w temperaturze 100–150 °C w ciągu kilkudziesięciu sekund. W procesie sieciowania ukształtowany podczas polikondensacji szkielet polisiloksanowy rozbudowuje się dodatkowo strukturą polimeru organicznego. W niniejszym artykule omówiono podstawowe właściwości fizyczne, strukturę, skład chemiczny, szybkość sieciowania i odporność termiczną wybranych żywic Megasil. Zaprezentowano wyniki wstępnych prób wykorzystania kilku nowych żywic jako modyfikatorów gum silikonowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Dimetylodichlorosilan (Biesterfeld Chemia Specjalna Sp. z o.o.), dimetylodimetoksylan (ABCR GmbH, Niemcy), fenylotrichlorosilan (Biesterfeld Chemia Specjalna Sp. z o.o.), metylowinylochlorosilan (ABCR GmbH, Niemcy), metakryloksypropylotrimetoksylan (ABCR GmbH, Niemcy), toluen (POCh), 2-propanol (POCh), octan etylu (POCh), wodorotlenek tetrametylamoniowy, TMAH (POCh), nadtlenuk bis(2,4-dichlorobenzoiłu) (Novichem), nadtlenuk bis(4-metylo-benzoiłu) (Novichem).

Synteza żywic

Żywice otrzymywano standardową, stosowaną w IChP metodą dwustopniowej polikondensacji hydrolytycznej monomerów silikonowych: na pierwszym etapie w środowisku kwaśnym, w temperaturze pokojowej, a na drugim — z udziałem pozostałych grup silanoloowych, w środowisku alkalicznym, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, z kontrolą emisji wody kondensacyjnej w nasadce azeotropowej. Następnie rozpuszczalniki i produkty lotne oddestylowywano pod obniżonym ciśnieniem w wyparce.

Poniżej omówiono trzy wybrane syntezy nowych żywic silikonowych.

Synteza Silaku MFMpV 50/2

Przygotowano roztwór monomerów zawierający: 23 g dimetylodichlorosilanu, 16 g metylowinylochlorosilanu, 25 g fenylotrichlorosilanu i 44,5 g metakryloksypropylotrimetoksylanu w mieszaninie 200 g toluenu oraz 50 g octanu etylu. Roztwór ten wkraplano w ciągu 150 min do 500 g wody z dodatkiem 50 g 2-propanolu, mieszając zawartość kolby reakcyjnej i utrzymując temp. w zakresie 18–20 °C. Po oddzieleniu fazy wodnej roztwór siloksanów przemywano wodą do uzyskania odczynu obojętnego. Uzyskano 300 g roztworu, do którego dodano 0,5 cm^3 katalizatora TMAH i ogrzewano z nasadką azeotropową, pod chłodnicą zwrotną, w ciągu 2 h w temp. 93–98 °C.

Po przemyciu wodą (obj. 100 cm^3) roztwór poddano destylacji pod obniżonym ciśnieniem (4–4,7 kPa). Otrzymano 59 g ciekłej żywicy o gęstości 1,141 g/cm^3 i lepkości 760 $\text{mPa} \cdot \text{s}$.

Synteza żywicy Megasil 2/1

Roztwór monomerów o składzie: 61 g dimetylodichlorosilanu, 59 g metylowinylochlorosilanu, 89 g fenylotrichlorosilanu i 45 g metakryloksypropylotrimetoksylanu w 400 g toluenu wkraplano w ciągu 3 h do 750 g wody z dodatkiem 150 g 2-propanolu. Zawartość

T a b e l a 1. Skład i charakterystyka syntetyzowanych żywic silikonowych

T a b e l e 1. Composition and characteristics of the synthesized silicone resins

Skład monomerów i właściwości żywic	Megasil 10/1	Megasil 10/3	Megasil 3/1	Megasil 5/1	Megasil 6/1	Megasil 2/1	Megasil 2/2	Megasil 05/1
DDS g (moli)	230 (1,8)	115 (0,9)	90 (0,70)	86 (0,67)	135 (1,05)	61 (0,48)	122 (0,96)	38 (0,30)
MVDS g (moli)	98 (0,7)	49 (0,35)	77 (0,55)	32 (0,23)	97 (0,7)	59 (0,42)	118 (0,84)	56 (0,40)
FTS g (moli)	210 (1,0)	105 (0,5)	105 (0,5)	74 (0,35)	180 (0,85)	89 (0,42)	178 (0,84)	53 (0,25)
MPTM g (moli)	370 (1,5)	185 (0,75)	87 (0,35)	62 (0,25)	223 (0,9)	45 (0,18)	90 (0,36)	12 (0,05)
Si, % (teoret.)	23,7	23,7	27,7	27,0	24,0	27,0	27,0	28,0
Σ R, % (teoret.)	59,5	59,5	61,7	55,6	58,8	56,0	56,0	50,75
Σ C=CH ₂ , % (teoret.)	9,8	9,8	9,4	8,0	10,0	9,8	9,8	13,1
Gęstość, g/cm ³	1,066	1,140	1,135	1,115	1,120	1,127	1,117	1,101
Lepkość, mPa · s	450	3575	617	750	525	600	375	140
Zawartość części nielotnych w temp. 175 °C, %	Nie oznaczano	95,8	90,85	93,5	95	92,75	93,6	Nie oznaczano
Czas sieciowania w temp. 150 °C, s	Nie oznaczano	< 10	25	22	Nie oznaczano	46	27	25

DDS – (CH₃)₂SiCl₂, MVDS – CH₃(CH₂=CH)SiCl₂, FTS – C₆H₅SiCl₃, MPTM – CH₂=C(CH₃)OCO(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, R – podstawniki organiczne, C=CH₂ – podstawniki nienasycone (winyłowe i metakryloksypropylowe).

kolby reakcyjnej mieszano i schładzano do temp. ok. 20 °C. Po oddzieleniu fazy wodnej otrzymany roztwór siloksanów przemywano wodą do uzyskania odczynu obojętnego. Do roztworu dodano 0,5 cm³ katalizatora TMAH i ogrzewano w temp. 90–96 °C w ciągu 3 h. Podczas procesu polikondensacji następowało zbieranie się wody kondensacyjnej w nasadce azeotropowej. Pozostały roztwór przemywano wodą i destylowano pod obniżonym ciśnieniem (6 kPa) w wyparce obrotowej do osiągnięcia temp. 90 °C. Otrzymano 158 g ciekłej żywicy o gęstości 1,127 g/cm³, lepkości 600 mPa · s i zawartości części nielotnych w temp. 175 °C wynoszącej 92,75 %. Czas żelowania żywicy, po dodaniu 1,5 % nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiłu), w temp. 150 °C wynosił 46 s.

Synteza żywicy Megasil 5/2

Przygotowano roztwór monomerów zawierający: 120 g dimetylodichlorosilanu, 45 g metylowinyldichlorosilanu, 103 g fenylotrichlorosilanu i 87 g metakryloksypropylotrimetoksylsilanu w 600 g toluenu. Roztwór wkraplano do kolby reakcyjnej zawierającej 900 g wody z dodatkiem 200 g 2-propanolu. Zawartość kolby mieszano i schładzano do temp. 20 °C. Po oddzieleniu fazy wodnej roztwór siloksanów przemywano wodą do uzyskania odczynu obojętnego i poddawano polikondensacji z dodatkiem 0,7 cm³ TMAH. Następnie z otrzymanego produktu reakcji oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalniki i części lotne. Otrzymano 228 g żywicy o gęstości 1,115 g/cm³, lepkości 260 mPa · s, zawartości części nielotnych w temp. 175 °C – 93,5 % i czasie żelowania, po dodaniu nadtlenu bis(4-metylobenzoiłu), w temp. 120 °C – 30 s.

Analogicznie, modyfikując jedynie receptury, otrzymano kilkanaście odmian żywic. Właściwości fizyczne

oraz reaktywność kilku wybranych żywic przedstawiono w tabeli 1.

Metody badań

– Gęstość wyznaczano gęstościomierzem automatycznym Anton-Paar DMA 4500 wykalibrowanym względem gęstości powietrza w temp. 20 °C.

– Lepkość dynamiczną oznaczano lepkościomierzem Höpplera.

– Zawartość części nielotnych oznaczano przez wygrzewanie w ciągu 3 h trzech próbek żywic, każda o masie 1,000 ± 0,200 g, w wytarowanych naczynkach wagowych, w suszarce w temp. 175 °C i zważenie wystudzonej pozostałości na wadze analitycznej.

– Reaktywność żywic badano oznaczając czas żelowania ok. 10 g żywicy zmieszanej z 0,15 g pasty 50-proc. nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiłu) w oleju silikonowym lub z 0,15 g pasty 50-proc. nadtlenu bis(4-metylobenzoiłu) w oleju silikonowym. Próbkę mieszano w zagłębieniu płytki aparatu do pomiaru czasu żelowania, ogrzewanej do temperatury 150 °C w przypadku użycia nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiłu) lub do temp. 120 °C w przypadku użycia nadtlenu bis(4-metylobenzoiłu).

– Rozkład ciężarów cząsteczkowych określono przy użyciu chromatografu żelowego Shimadzu LC-6, wyposażonego w układ dwóch detektorów: załamania światła (RI), i spektrofotometrycznego w zakresie ultrafioletu (UV). Rozdziału dokonywano w temp. 40 °C. Objętościowe natężenie przepływu eluentu (THF) wynosiło 1 cm³/min. Wyniki interpretowano na podstawie standardowej kalibracji kolumn przy użyciu wzorców polistyrenowych.

– Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru „FTIR Perkin-Elmer System 2000” w zakresie liczb falowych 4000–600 cm⁻¹.

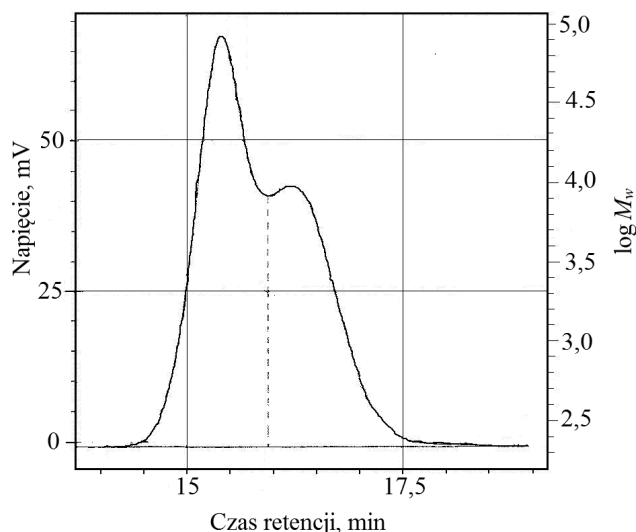
– Widma ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{29}Si NMR rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker AV II 500 MHz.

– Badania odporności termicznej przeprowadzono za pomocą termowagi TGA 4950 Thermogravimetric Analyser. Pomiary wykonano w zakresie temp. 40–950 °C, stosując szybkość ogrzewania 20 °C/min.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Żywice mają postać cieczy o lepkościach w zakresie 100–900 mPa · s, dobrze rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych i mieszalnych z ciekłymi monomerami i polimerami organicznymi.

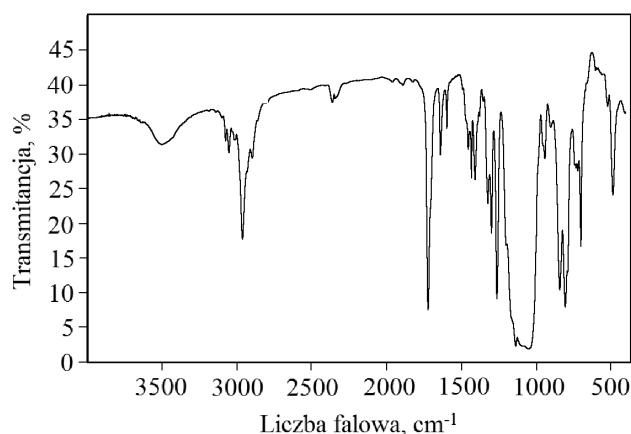
Megasile wyróżniają się spośród żywic silikonowych zdolnością do bardzo szybkiego sieciowania – w ciągu kilkudziesięciu s, w temp. rzędu 100–150 °C wobec inicjatorów nadtlenkowych: nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoiłu) lub bis(4-metylobenzoiłu).



Rys. 1. Chromatogram GPC żywicy Megasil 2/1
Fig. 1. GPC chromatogram of Megasil 2/1 resin

Badając rozrzuty ciężarów cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej stwierdzono na chromatogramach kilku żywic dwa nakładające się piki o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym \bar{M}_w , w zakresie 4400–5500 oraz 1000–1100 (tabela 2, rys. 1).

Rysunek 2 przedstawia widmo FTIR przykładowej żywicy otrzymanej z czterech monomerów: dimetylo-



Rys. 2. Widmo IR żywicy Megasil 6/1
Fig. 2. IR spectrum of Megasil 6/1 resin

chlorosilanu, metylowinylochlorosilanu, fenylotrichlorosilanu i metakryloksypropylotrimetoksylanu. Pasma o różnej intensywności i szerokości połówkowej w zakresie od 3100 do 2840 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających wiązań C-H pierścienia aromatycznego i podstawników alkilowych oraz alkenowych. Pasma absorpcji w zakresie liczb falowych 1720–1730 cm^{-1} pochodzą od drgań walencyjnych grup karbonylowych C=O występujących w estrach metakrylowych. W widmie stwierdzono ponadto obecność pasm drgań szkieletowych pierścienia aromatycznego i drgań deformacyjnych wiązań C-H w monopodstawionym pierścieniu aromatycznym (przy 1580 cm^{-1} i 700 cm^{-1}) oraz drgań deformacyjnych grup $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ w zakresie 1470–1430 cm^{-1} . Obecność intensywnych pasm przy 1430 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} oraz w zakresie 1140–1020 cm^{-1} wskazuje na obecność grup Si-Ph, Si- CH_3 oraz Si-O-Si.

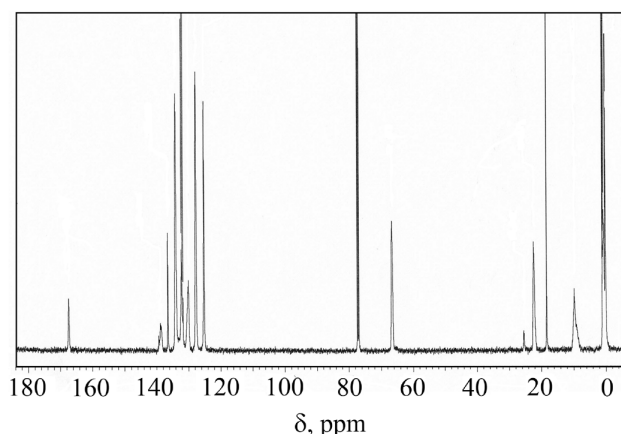
Przykładowe widma ^{13}C NMR i ^{29}Si NMR żywicy Megasil 6/1 przedstawiono na rys. 3–4. Przyporządkowanie pasm do odpowiednich ugrupowań w widmach ^1H NMR, ^{13}C NMR i ^{29}Si NMR żywicy Megasil 6/1 przedstawiono w tabeli 3. Analizując widma poszczególnych żywic można stwierdzić obecność różnych struktur pierścieniowych i drabiniastych pochodzących zarówno od monomerów dwufunkcyjnych, jak i trójfunkcyjnych.

Odporność termiczną żywic Megasil wstępnie oceniano badając ubytek masy podczas wygrzewania próbek w temp. 175 °C w ciągu 3 h. Zmiana masy wynosiła kilka procent a składnikami lotnymi były prawdopodobnie resztki rozpuszczalników lub cyklosiloksany. Nielotna pozostałość stanowiła ok. 93 %.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia rozrzutu ciężarów cząsteczkowych żywic Megasil

Table 2. Molecular weight distribution of Megasil resins

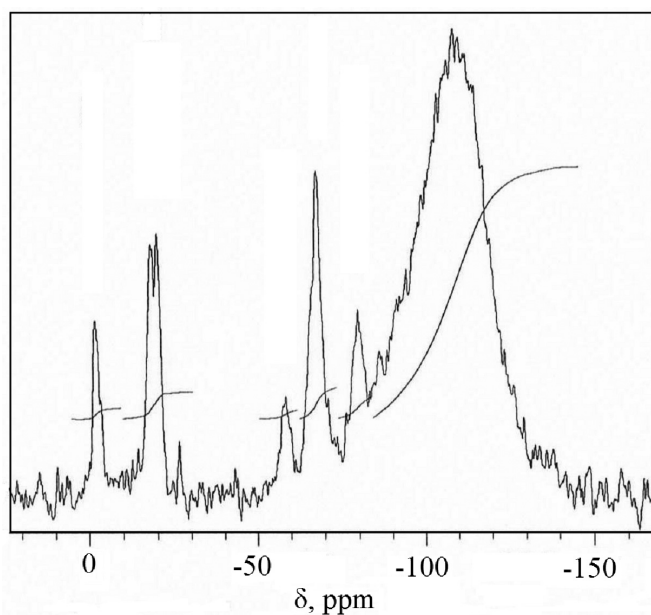
	Megasil 10/1		Megasil 10/3		Megasil 6/1		Megasil 2/1		Megasil 05/1	
	15,48	16,28	15,36	16,17	15,45	16,07	15,41	16,21	15,45	15,78
Czas retencji, min										
\bar{M}_w	4215	1096	5503	989	4338	1135	5179	1111	4994	1195
\bar{M}_n	3716	883	3872	889	3716	912	4093	920	4292	924



Rys. 3. Widmo ^{13}C NMR żywicy Megasil 6/1
Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of Megasil 6/1 resin

W wyniku badań rozkładu termicznego żywic metodą TGA stwierdzono obecność dwóch maksimum na krzywej różniczkowej ubytku masy. Przykładowe termogramy przedstawiono na rys. 5 i 6.

W przypadku żywicy Megasil 10/1 (rys. 5) stwierdzono pierwsze maksimum rozkładu przy temp. 110 °C (ok. 15 % ubytku masy) i drugie maksimum przy 440 °C (ok. 34 % ubytku masy). Pozostałość po zakończeniu wygrzewania wyniosła ok. 51 %.



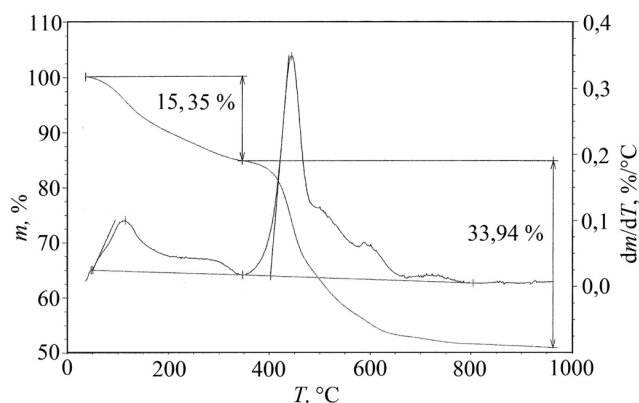
Rys. 4. Widmo ^{29}Si NMR żywicy Megasil 6/1
Fig. 4. ^{29}Si NMR spectrum of Megasil 6/1 resin

Dla żywicy Megasil 6/1 (rys. 6) maksima rozkładu występowały w temp. 170 °C (ok. 9,5 % ubytku masy) oraz przy temp. 443 °C (40 % ubytku masy). Analogicz-

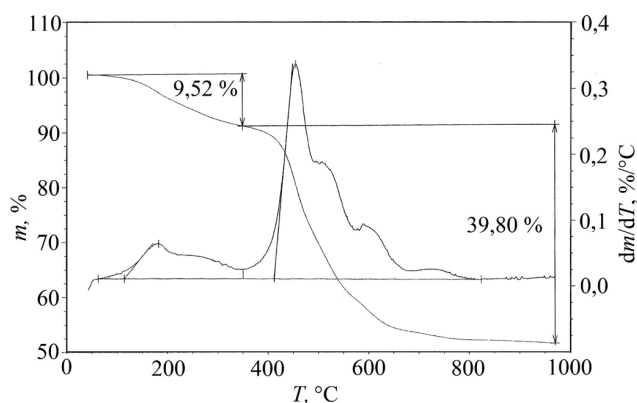
T a b e l a 3. Interpretacja widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR żywicy Megasil 6/1

T a b l e 3. Interpretation of ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR spectra of Megasil 6/1

Przesunięcie chemiczne, δ , ppm	Przyporządkowanie sygnałów protonów w widmie ^1H NMR	Przyporządkowanie sygnałów węgla w widmie ^{13}C NMR	Przyporządkowanie sygnałów krzemu w widmie ^{29}Si NMR
od -75 do -80			$\text{ArSiO}_{3/2}$
od -65 do -70			$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}$
od -30 do -35			$(\text{CH}_3)\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$
od -15 do -20			$(\text{CH}_3)_2=\text{SiO}$
-0,84		$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$	
0,6	$\text{Si-CH}_2\text{-}$		
0,68		Si-CH_3	
0,07	SiCH_3		
1,3	$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$		
1,8	Si-CH_2		
4,0	$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$		
5,3 i 5,6	Si-CH=CH_2		
6,0, 6,2 7,3, 7,0	Si-Ar (C-H z pierścienia aromatyczn.)		
7,9	Si-OH		
9,8		$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	
18,3		$\text{Si-CH}_2\text{-}$	
22,3-25,4, 66,5		$\text{-CH}_2\text{-}$	
		$\text{Si-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{O-}$	
125,1-136,4		Si-CH=CH_2	
		Si-Ar	
167,2		C=O	



Rys. 5. Termogram TGA żywicy Megasil 10/1
Fig. 5. TGA thermogram of Megasil 10/1 resin



Rys. 6. Termogram TGA żywicy Megasil 6/1
Fig. 6. TGA thermogram of Megasil 6/1 resin

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne gum silikonowych „Polsil Gum 100/40” z dodatkami żywicy Megasil poddanych starzeniu w ciągu 100 h w temp. 200 °C

T a b l e 4. Mechanical properties of the silicone gum „Gum Polsil 100/40” with additives of Megasil resins subjected to ageing for 100 h at 200 °C

Właściwości mechaniczne	Polsil Gum 100/40 bez dodatków		Polsil Gum 100/40 + 3 % Megasil 2/3		Polsil Gum 100/40 + 3 % Megasil 4/2		Polsil Gum 100/40 + 3 % Megasil 5/2	
	Przed starzeniem	Po starzeniu	Przed starzeniem	Po starzeniu	Przed starzeniem	Po starzeniu	Przed starzeniem	Po starzeniu
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	8,2	7,6	6,2	5,9	8,4	5,6	6,6	5,8
Wydłużenie względne, %	673	470	388	356	608	263	398	360
Wytrzymałość na rozdzieranie, KN/m	15	17	22	21	21	20	24	22
Twardość, °Sh A	35	40	55	58	48	61	56	58

nie, pozostałość po wygrzewaniu do temp. 950 °C wyniosła ok. 51 %.

Pozostałością po wygrzewaniu do temp. 950 °C jest prawdopodobnie krzemionka SiO₂, a jej zawartości wyznaczone dla obu próbek są bardzo zbliżone do wartości, które można wyliczyć teoretycznie na podstawie początkowej masy próbki i stężenia krzemu, wyrażonego w procentach, w badanych żywicach (por. tab.1).

PRÓBY WYKORZYSTANIA NOWYCH ŻYVIC DO MODYFIKACJI GUM SILIKONOWYCH

Wykorzystując zdolność szybkiego sieciowania żywic Megasil w podwyższonej temperaturze przy użyciu nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiłu), przeprowadzono w Zakładzie Chemicznym „Silikony Polskie” Sp. z o.o. szereg prób modyfikacji gum silikonowych niewielkimi dodatkami (0,5–3 %) różnych odmian żywic Megasil, badając ich wpływ na właściwości mechaniczne gum.

Przeprowadzono także próby starzeniowe (w temp. 200 °C, w ciągu 100 h) gum otrzymanych ze standardowej receptury Polsil Gum 100/40 – polimeru metylowinylsilikonowego Polsil MV 007 z dodatkiem 30 phr

krzemionki płomieniowej, 4 phr plastyfikatora oraz 3 % trzech odmian Megasilów, wulkanizowanych w temp. 150 °C, w obecności nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoiłu). Wyniki badań mechanicznych tych gum po starzeniu, w porównaniu z właściwościami próbek przed starzeniem zebrano w tabeli 4.

Stwierdzono, że niewielkie dodatki żywic Megasil zmniejszając nieznacznie wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie, wyraźnie poprawiały wytrzymałość na rozdzieranie. Dodatek żywic Megasil spowodował również zwiększenie twardości gum.

PODSUMOWANIE

Opracowany nowy rodzaj ciekłych żywic silikonowych, dobrze mieszalnych z różnymi monomerami i polimerami organicznymi i łatwo utwardzalnych, w wyniku reakcji polimeryzacji z udziałem podstawników winylowych i metakryloksypropylowych, otwiera możliwości ich wykorzystania jako szybko sieciujących spoiw i materiałów powłokowych, a także jako modyfikatorów polimerów krzemooorganicznych i organicznych – zwłaszcza zdolnych do kopolimeryzacji z udziałem inicjatorów nadtlenukowych.

Podziękowanie

Autorzy składają gorące podziękowanie Prezesowi Zakładu Chemicznego „Silikony Polskie” Andrzejowi Miazdze za umożliwienie badań nad opracowaniem technologii i próbami wykorzystania nowych żywic silikonowych, a także prof. Włodzimierzowi Stańczykowi z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi za pomoc i konsultacje w badaniach analitycznych naszych żywic.

LITERATURA

- [1] Noll W.: „Chemie und Technologie der Silicone”, Verlag Chemie, Weinheim 1960, str. 88.
- [2] Rościszewski P.: „Zastosowanie silikonów”, WNT, Warszawa 1964.
- [3] Chojnowski J., Cypryk M.: “Synthesis of Linear Polysiloxanes” w “Silicon-containing polymers. The science and technology of their synthesis and applications” (red. R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands 2000, str. 3–41.
- [4] Marciniak B.: „Hydrosililowanie”, PWN, Warszawa – Poznań 1981.
- [5] Marciniak B., Guliński J., Mirecki J., Fołtynowicz Z.: *Polimery* **1990**, 35, 213.
- [6] Mazurek M.: „Funkcyjne siloksany w kopolimerach”, Materiały konferencyjne „Polimery krzemooorganiczne”, Jasionka, 8–10 sierpnia 2005.
- [7] Dąbek I., Maciejewski H., Marciniak B.: „Epoksyfunkcyjne polisiloksany – synteza i zastosowanie”, Materiały konferencyjne „Polimery krzemooorganiczne”, Jasionka, 8–10 sierpnia 2005.
- [8] Chojnowski J.: *Polimery* **2003**, 48, 477.
- [9] Maciejewski H., Szubert K., Marciniak B.: *Polimery* **2009**, 54, 706.
- [10] Lee A., Lichtenhan J.D.: *Macromolecules* **1998**, 31, 4970. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9800764>
- [11] Neuman D., Fisher M., Tran L., Matison J.G.: *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 1398. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0275921>
- [12] Zheng L., Kasi R.M., Farris R.J., Coughlin E.B.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2002, **40**, 885. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10175>
- [13] Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L.: *Macromolecules* **2004**, 37, 9457. <http://dx.doi.org/10.1021/ma048448y>
- [14] Ricco L., Russo S., Monticelli O., Bordo A., Bellicci F.: *Polymer* **2005**, 46, 6810. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.003>
- [15] Kopesky E.T., Haddad T.S., McKinley G.H., Cohen R.E.: *Polymer* **2005**, 46, 4743. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.001>
- [16] Rościszewski P., Kazimierczuk R., Sołtysiak J.: *Polimery* **2006**, 51, 3.
- [17] Wojtas A., Zaborowski M., Kosmalka A.: *Polimery* **2010**, 55, 208.
- [18] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Wegner K.: *Polimery* **2011**, 56, 63.
- [19] Kellar K., Mencil K., Sterzyński T. i in.: *Polimery* **2012**, 57, 697. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.697>
- [20] Heneczkowski M., Oleksy M., Oliwa R. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 759. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.759>
- [21] Zaborski M., Strąkowska A., Kosmalka A. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 772. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.772>
- [22] Pielichowski K., Jancia M., Hebda E. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 783. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.783>
- [23] Barczewski M., Czarnecka-Komorowska D., Andrzejewski J. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 805. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.805>
- [24] Ofat I., Kozakiewicz J.: *Polimery* **2014**, 59, 643. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.643>
- [25] Łubkowska M., Stańczyk W.: *Polimery* **2014**, 59, 763. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.763>
- [26] *Pat. PL 59 528* (1966).
- [27] Rościszewski P.: *Przegląd Elektrotechniczny* **1969**, 45, 491.
- [28] *Pat. PL 132 135* (1984).
- [29] *Pat. PL 147 077* (1984).
- [30] *Pat. PL 192 183* (1999).
- [31] Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony, właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
- [32] Rościszewski P.: *Polimery* **2012**, 57, 398.

Otrzymano 12 IX 2014.