Плеханова Надежда Сергеевна. Полисилоксаны на основе трехфункциональных кремнийорганических мономеров : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 : Москва, 2004 107 c. РГБ ОД, 61:05-2/161

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Плеханова Надежда Сергеевна**

**Полисилоксаны на основе трехфункциональных кремнийорганических мономеров**

02.00.06. - Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор В.В.Киреев

**Москва - 2004**

**СОДЕРЖАНИЕ**

1. [**Введение 4**](#bookmark4)
2. [**Литературный обзор 7**](#bookmark5)
   1. [Некоторые химические свойства органоалкоксисиланов, органоацетоксисиланов и полисилоксандиолов 7](#bookmark6)
      1. Гидролиз и конденсация органоалкокси-

и органоацетоксисиланов 7

* + 1. Взаимодействие со спиртами органоалкоксп-

и органоацетоксисиланов 14

* + 1. Конденсация олигогидроксисилоксанов 15
    2. Сополиконденсация олигогидроксисилоксанов

с органотриорганоксисиланами 19

* 1. [Применение органоацетоксисиланов 24](#bookmark19)

2.2.1. Применение продуктов взаимодействия МТАС и ВТОС

с а,со-олигодиметилсилоксандиолами 24

* 1. [Применение органоалкоксисиланов и ГКЖ 30](#bookmark20)

1. [**Результаты и обсуждение** 36](#bookmark22)
   1. Сополиконденсация МТАС, ВТАС и ВТОС с олигосилоксанами 36
   2. [Гидролитическая поликонденсация ОТЭС 65](#bookmark24)
   3. Исследование гидрофобных свойств продуктов сополиконденсации олигосилоксандиолов с МТАС и ВТОС

и продуктов гидролитической поликонденсации ОТЭС 82

1. [**Экспериментальная часть 91**](#bookmark27)
   1. [Методика проведения сополиконденсации 91](#bookmark28)
   2. [Методика проведения ГПК 92](#bookmark29)
   3. [Методика получения продуктов перегруппировки C8H17(OC2H5)2SiO-[(CH)3HSiO-]nC2H5 ( п=2, 3 и 4) 92](#bookmark30)
   4. [Методика получения продуктов гидросилилирования C8HI7(OC2H5)2SiO[(CH)3C8HI7SiO-]„-C2H5 ( п=2, 3 и 4) 93](#bookmark31)
   5. [Методы контроля и анализа 93](#bookmark32)
   6. Методика проверки гидрофобных свойств полученных

продуктов

* + 1. Водопоглощение бетона
    2. Водопоглощение древесины
    3. Водопоглощение ткани

1. **Выводы**
2. **Список литературы**
3. **ВВЕДЕНИЕ**

Кремний, после кислорода, является самым распространенным элементом в природе. Его кислородные соединения - кремнезем и силикаты, образующие более половины массы земной коры, имели и имеют для человечества выдающееся практическое значение. Еще большую роль в практической деятельности человека соединения кремния начали играть после разработки методов синтеза кремнийорганических мономеров и полимеров в начале 20 века. Это связано с рядом ценных свойств, которыми обладают кремнийорганические материалы, такими как стойкость к атмосферным воздействиям, свету, радиации, влаге, сохранением механических свойств в широком интервале температур (от - 50°С до 200°С), что позволяет использовать их в различных областях промышленности, строительства и новейших областях современной техники.

В настоящее время производится большое число кремнийорганических соединений с различными функциональными группами у атома кремния. Это органоалкоксисиланы, органоацетоксисиланы, органоаминосиланы, органохлорсиланы и т.д. Очень широкое применение нашли органоацетоксисиланы, которые являются вспомогательными реагентами при получении органосилоксановых полимерных материалов, например герметиков. Реакции органоацетоксисиланов с водой и олигоорганосилоксандиолами используются для получения сшитых эластомеров, которые применяются в строительстве, автомобильной промышленности, электронном машинооборудовании и в других областях

1. . Такие композиции проявляют отличную стойкость к воздействию погодных условий, сопротивление к нагреву и охлаждению, отличаются долговечностью и незначительным изменением физических свойств, не разрушаются при воздействии озона и ультрафиолетовых лучей [2]. В качестве «ацетокси-составляющей» силиконовых композиций холодного отверждения используют, главным образом, метилтриацетоксисилан **(МТАС) [3].**

Также наиболее употребляемыми силанами в реакции с а,со- дигидроксиолигодиметилсилоксанами **(СКТН)** являются органокетоксими- ноксисиланы, в частности винилтрис(метилэтилкетоксиминокси)силан **(ВТОС).** Органокетоксиминоксисиланы применяются в основном для создания однокомпонентных систем, отверждающихся под действием влаги воздуха при комнатной температуре.

Органоалкоксисиланы используются для получения покрытий [4], в качестве компонентов электролитов [5], адгезивов [6], сшивающих агентов [7, 8], гидрофобизаторов для строительных и текстильных материалов [9 - 11]. При обработке поверхности растворами органоалкоксисиланов, последние попадают в поры, где происходит взаимодействие с гидроксильными группами материала, вследствие чего органоалкоксисиланы прививаются к поверхности. Одновременно происходит гидролитическая поликонденсация **(ГПК)** органоалкоксисиланов с образованием полиорганосилоксанов, которые образуют защитную пленку. В настоящее время одним из наиболее перспективных органоалкоксисиланов для использования в качестве гидрофобизатора является октилтриэтоксисилан (ОТЭС) [11 — 13].

Анализ литературных данных показывает, что, несмотря на широкое применение органотриалкокси- и триацетоксисиланов, процессы, протекающие при их гидролизе и сополиконденсации, мало изучены. В связи с этим целью данной работы было изучение поликонденсационных процессов, протекающих при взаимодействии трехфункциональных кремнийорганических мономеров, содержащих ацетокси-, оксиминокси- и алкоксисилильные группы, с силоксандиолами или водой и выявление путей регулирования свойств образующихся лолиеилоксанов.

Для решения этой задачи исследовали следующие процессы:

> поликонденсацию МТАС, вшшлтриацетоксисилана **(ВТАС)** и ВТОС с а,сй-дигидроксиодигодиметилсилоксанами (СКТН) различной молекулярной массы и при различных мольных соотношениях реагентов, в присутствии различных катализаторов и без них;

* гидролиз октилтриэтоксисилана (ОТЭС) и последующую поликонденсацию в зависимости от количества катализатора, воды и продолжительности гидролитической поликонденсации;

изучение свойств полученных продуктов и оценка возможности их прикладного использования.

1. **ВЫВОДЫ**
2. Изучен процесс сополиконденсации а,со-дигидроксиолигодиметил- силоксанов с метилтриацетоксисиланом (МТАС), винилтриацетоксисиланом (ВТАС) и вшшлтрис(метилэтилкетоксиминокси)силаном (ВТОС) при различных мольных соотношениях и определены области гелеобразования продуктов, соответствующих мольным соотношениям СКТН:МТАС=0.9-2.0; СКТН:ВТАС=0.7-1.76 и СКТН:ВТОС=0.6-2.0.
3. Установлены соотношения реагентов, позволяющие получать низковязкие продукты с силанольными, а также с ацетоксисилильными и оксимино-группами; эти продукты стабильны при хранении в сухой атмосфере.
4. Показано, что как исходный ВТОС, так и образующийся в процессе его взаимодействия с СКТН метилэтилкетоксим, дополнительно катализируют процесс конденсации силанольных групп.
5. Изучено влияние различных катализаторов на сополиконденсацию СКТН и МТАС, среди которых наибольшее каталитическое действие оказывают метилфенилдихлорсилан и триэтиламин. Установлено, что катализаторы влияют только на процесс конденсации силанольных групп.
6. Исследована гидролитическая поликонденсация октилтриэтоксисилана (ОТЭС) при различных мольных соотношениях вода: ОТЭС в присутствии соляной кислоты и выявлено, что процесс гидролиза протекает с высокой скоростью и значительно превосходит по скорости процессы поликонденсации.
7. Методом ГЖХ обнаружен димерный продукт образующийся при гидролитической поликонденсации ОТЭС; его содержание в реакционной смеси зависит от количества воды в реакционной системе и достигает максимального значения при мольном соотношении вода:ОТЭС=0.3.
8. На начальной стадии гидролитической поликонденсации ОТЭС в реакционной смеси присутствуют продукты содержащие силанольные группы, причем их содержание зависит как от мольного соотношения вода:ОТЭС, так и от концентрации катализатора. Максимальное количество силанольных групп на начальной стадии процесса достигается при соотношении вода:ОТЭС>3 и концентрации НС1 равное 0.001 моль/л.
9. По данным ГПХ с увеличением мольного соотношения вода:ОТЭС молекулярная масса образующихся силоксанов возрастает и достигает максимального значения (Mw >1000) при соотношении вода:ОТЭС=1.5.
10. Продукты сополиконденсации СКТН с МТАС и ВТОС испытаны в качестве гидрофобизаторов для бетона и древесины. Найдено, что для бетона эти составы с избытком ацетоксисилильных и оксиминокси-групп проявляют гидрофобные свойства только в течение первых трех суток. Продукты СКТН:МТАС=1:2, СКТН:ВТОС=1:2. являются самими эффективными для придания водостойкости древесине.
11. Исследовано влияние ОТЭС и продуктов его гидролитической поликонденсации на гидрофобность строительных материалов. Полученные олигомеры являются эффективными гидрофобизаторами для бетона.
12. Осуществлена каталитическая перегруппировка ОТЭС с ГКЖ-94М. Синтезированные новые олигосилоксаны оказались эффективными гидрофобизаторами для бетона и тканей.
13. Установлена зависимость гидрофобного эффекта для нейтральных подложек от типа реакционноспособных групп в олигосилоксане, которая может быть представлена рядом: =Si0C(0)CH3 > =SiOH > =SiOC2H5.
14. **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**
15. Kitamura К., Suezawa М. Pat. 4551516 USA. 1985.
16. Shimizau, Chiyuki, Hosokowa. Pat 4395443 USA. 1983.
17. Nitzsche S., Wick M. Pat. 3082526 USA. 1963.
18. H. Smhmidt, B. Seiferling. //Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. Vol. 73. P. 739.
19. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M. Vincent. // J. Non-Cryst.

Solids. 1986. Vol. 82. P. 210.

1. H.H. Huang, G.L. Wilkes, J.G. Carlson. // Polymer. 1989. Vol. 30. P.

2001**.**

1. K.P. Hoh, H. Ishida, J.L. Koenig. // Polym. Compos. 1990. Vol. 11. P.

121**.**

1. A. Serier, J.P. Paskault, T.M. Lam. // J. Polym. Sci. Chem. 1991. Vol. 29.

P. 1225.

1. Yoshinori Akamatsu, Kensuke Makita, Hiroshi Inaba, Tsutomu Minami.

// Thin Solid Films. 2001. Vol. 389. Pp. 138-145.

1. Narula D., Stark L. Eur. pat. 0552874. 1993.
2. Stark-Kasley L. A., Popa P.J., Gentle Т. М., Hauenstein D.E., Kennan

L.D. Pat. 5421866 USA. 1995.

1. Be A., Liles D.T., Wilhehni F.G.P. Pat. 5919296 USA. 1999.
2. Chen M.J., Chaves A. Pat. 5393330 USA. 1995.
3. M.M. Sprung, F.O. Guenther. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P.

6045.

1. M.M. Sprung, F.O. Guenther. // **J.** Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P.

3996.

1. C.J. Brinker G.W. Scherer. // ( EDS ). Sol Gel Science Academic Press.

San Diego 1990 Chapter 4.

1. F. Artaki, M. Bradley, D.W. Zerda, J. Jonas. // J. Phus Chem 1985. Vol.
2. P. 4399.
3. L.J. Tyler. *Hi.* Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 770.
4. F.W. Boye, H.W. Post. // J. Org. Chem. 1951. Vol. 16. P. 391.
5. K.A. Андрианов. // ЖОХ. 1938. Т. 8. С. 1255.
6. К. А.Андрианов, Л. М.Волкова. //ЖОХ. 1960. Т. 30. С. 2393.
7. М.Г. Воронков, Л.А. Жагата. //ЖОХ. 1970. Т. 40. С. 1549.
8. J. Rathousky, V. Chvalovsky, V. Bazant. // Chem. Listy. 1953. Vol. 47.

P. 1387.

1. М.Ф. Шостакович, Х.И. Кондратьев. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959.

С. 1041.

1. S. Chrzerohowicz, Z. Lasocki. //Rocz. Chem. 1961. Vol. 35. P. 127.
2. S. Chrzerohowicz, Z. Lasocki. // Rocz. Chem. 1960. Vol. 34. P. 1667.
3. Н.Ф. Орлов, JI.H. Слесарь, В.П. Милешкевич, М.П. Белокршшцкий

// Химия и практическое применение кремниорганических соединний. Труды совещания. JL: «Химия», 1968 г. С. 41.

1. Н.С. Федотов, И.А. Лукьянова, И.Г. Рыбалка, В.Ф. Миронов. //

ЖОХ. 1969. Т. 39. С. 817.