

О.С. Курта

Синтез та властивості кремнійорганічних олігомерів-гідрофобізаторів поверхні високодисперсного кремнезему

Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, вул. С. Бандери, 12

Проведено дослідження та синтезовані зразки олігомеру диметилдихлорсилану (ДМДХС), догідролізованого з хлоролігомеру ДМДХС з вмістом активного хлору 8,5%, слідуочими реагентами: 10% розчином NaOH, водою і 10% розчином пероксиду водню, з вмістом активного хлору в олігомері ДМДХС не більше 1% та зниженою температурою кипіння до 125-180°C. На основі модифікування зразками синтезованого догідролізованого олігомеру (ДМДХС) високодисперсного пірогенного кремнезему були одержані зразки органокремнеземів з нейтральним значенням водневого показника pH = 5,6-6,4, високим значенням гідрофобності 99,8-99,9% та хімічної прививки диметилсилільних груп $C_{Si(CH_3)_2} = 1,25-1,5$ ммоль /г, що значно вище ніж для органокремнеземів одержаних модифікацією вихідним хлоролігомером ДМДХС.

Ключові слова: диметилдихлорсилан, олігомер, пірогенний кремнезем, синтез, гідрофобність, водневий показник, диметилсилільні групи.

Стаття поступила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У виробництві силіконових каучуків в якості наповнювача, який підсилює композицію еластомеру використовується гідрофобний високодисперсний кремнезем модифікований органохлорсиланами. Але при зростанні вмісту такого наповнювача в кремнійорганічному каучуку, в полімері відбувається структурування що приводить до погіршення його фізико-механічних властивостей [1].

Метою даної роботи є синтез догідролізованих олігомерів диметилдихлорсилану зі зменшеним вмістом активного хлору та одержання на їх основі модифікованих метилорганокремнеземів (МОК) з високим значенням гідрофобності, pH і концентрацією диметилсилільних груп на поверхні органокремнезему.

I. Експериментальна частина

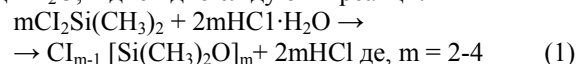
1.1. Синтез олігомеру ДМДХС

На підставі попередніх науково-дослідницьких робіт, які були проведені в лабораторії, нами були синтезовані зразки хлоролігомеру диметилдихлорсилану (ДМДХС) з високим вмістом активного хлору. Для цього диметилдихлорсилан був гідролізований (32-34%) соляною кислотою в співвідношенні ДМДХС:HCl як 1:2, відповідно з технологією отримання олігомеру ДМДХС [2] для

синтезу високодисперсних кремнезему—асилу, марки MAC-200 і AMC. Вихідний хлоролігомер ДМДХС, взятий для синтезів відповідав технічним вимогам і мав наступні характеристики:

1. Вміст активного хлору – 8,4-8,5 %
2. Температура кипіння, °C – 150-155
3. Відносна в'язкість, с – 7-7,5
4. Густина, г/см³ – 0,95-0,955

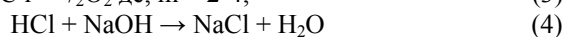
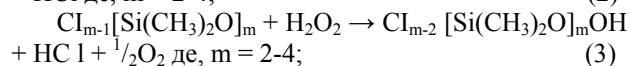
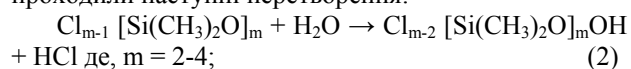
Вихідний хлоролігомер ДМДХС синтезували з ДМДХС, гідролізом в концентрованій соляній кислоті HCl (34%), що містить 66% кристалогідратної води H₂O, відповідно слідууючій реакції:



В ході проведених досліджень, для покращення якості олігомеру ДМДХС, а саме, для зменшення вмісту активного хлору та температури його кипіння, хлоролігомер ДМДХС догідролізували різними речовинами: водою, розчином лугу і розчином пероксиду водню.

Для отримання догідролізованого олігомеру ДМДХС в скляний реактор (V = 0,5 л) з мішалкою, подавали 0,2 л 10% розчину лугу NaOH. Потім туди ж порційно подавали 0,2 л вихідного хлоролігомеру, включали мішалку (150 об/хв.) і проводили перемішування суміші на протязі однієї години при 60-80°C. Після відстоювання реакційної суміші на протязі 1-2-х годин проводять її розділення на органічний (хлоролігомер) і водовмісний шар. Для інших синтезів в якості гідролізанту

використовували воду і 10%-ий розчин пероксиду водню. В результаті було отримано шість зразків олігомеру, характеристики яких наведені в таблиці 1. При цьому з хлоролігомером ДМДХС при гідролізі проходили наступні перетворення:



Таким чином ми бачимо, що склад і будова догідролізованого олігомеру ДМДХС дещо відрізняється від вихідного хлоролігомеру ДМДХС в сторону збільшення молекулярної маси та кількості ОН-груп і зменшення вмісту груп хлору, що підтверджується даними таб. 1 за густиною, температурою кипіння та вмісту активного хлору в зразках гідролізованих хлоролігомерів ДМДХС.

Таким чином, з результатів наведених в таблиці 1 видно, що при гідролізі вихідного хлоролігомеру ДМДХС 10%-им гідроксидом натрію отримуємо більш високомолекулярний олігомер зі зменшеним вмістом активного хлору до 0,35%, який характеризується підвищеною в'язкістю і температурою кипіння та меншою густиною. Очевидно, що отриманий олігомер має розгалужену будову з великим вмістом диметилсилільних груп зі зменшеним вмістом активного хлору, що підтверджується низькою густиною цього продукту.

При гідролізі хлоролігомеру водою (див. зразки №№02,03,04), лише при великій тривалості реакції (12 год.) та збільшеному співвідношенню води до хлоролігомеру ДМДХС (2:1) (зразок 2) відбувається додатковий гідроліз хлоролігомеру з пониженням вмісту активного хлору з 8,6% до 1,6% і відповідним підвищенням температури кипіння та в'язкості. У випадку трьох-шестигодинного часу контакту (див. зразки 03,04), гідроліз практично не відбувається і в хлоролігомері майже не зменшується вміст активного хлору, хоча зменшується температура кипіння, що може пояснюватись домішками води в олігомері ДМДХС.

Досить цікаві дані були отримані при гідролізі хлоролігомеру 10%-им пероксидом водню (див. зразки №05,06). В цих випадках дійсно були отримані зразки олігомеру ДМДХС зі зменшеним вмістом активного хлору до 1%, який мав знижену температуру кипіння (120-140⁰С) і в'язкість, що робило його перспективним гідрофобізатором поверхні різних речовин [3].

1.2. Синтез та властивості метилорганокремнеземів

На основі одержаних зразків олігомерів зі зменшеним вмістом активного хлору нами було синтезовано 12 зразків метилорганокремнеземів (МОК) з диметилсилільним покриттям поверхні (таб.2). Роботи проводилися у відповідності з вимогами регламенту[2].

Для цього в скляний реактор завантажували 0,2 кг вихідного високодисперсного кремнезему марки асил А-300 з наступними аналітичними характеристиками:

рН 4%-ої суспензії – 3,82

Питома поверхня – 340 м²/г

Насипна густина – 60 г/л

Масова частка вологи – 1,8%

Втрати при прожарюванні – 1,2%

Потім включали мішалку, подавали азот на продувку (0,1-0,2 м³/год) і піднімали температуру до 250-270⁰С, витримуючи А- 300 при цій температурі на протязі однієї години. Після припинення подачі азоту, в реактор подавали 0,02-0,05 кг догідролізованого олігомеру ДМДХС, шляхом його розпилення в капельно-аерозольному стані через форсунку в реактор. Витримання А-300 в парах модифікатора проводили на протязі 2-х годин при температурі 250-340⁰С. Значний діапазон температур був обумовлений різною реакційною здатністю та температурою кипіння кожного з отриманих олігомерів. При цьому температура синтезу метилорганокремнезему марки АМС на хлоролігомері з вмістом активного хлору 6-8% не перевищувала 250⁰С і для догідролізованих олігомерів з менш ніж 2% активного хлору досягала

Таблиця 1

Характеристика догідролізованих олігомерів ДМДХС

№п /п	Характеристика олігомеру ДМДХС	Номер зразків олігомери ДМДХС						
		0	01	02	03	04	05	06
1	Співвідношення хлоролігомер ДМДХС : гідролізант	Хлоролігом. ДМДХС	1:1 10%NaOH	1:2 H ₂ O	1:1 H ₂ O	1:1 H ₂ O	1:1 10% H ₂ O ₂	1:1 10% H ₂ O ₂
2	Вміст активного хлору, %	8,5	0,35	1,6	6,2	8,6	0,99	0,98
3	Температура кипіння, ⁰ С	155	192	185	125	105	121	140
4	Густина, г/см ³	0,955	0,9346	0,9565	0,9868	0,9948	0,9676	0,9650
5	Відносна в'язкість, сек.	7,5	15	13	10	8	12	11
6	Час синтезу, год.	2	3	12	6	3	6	12

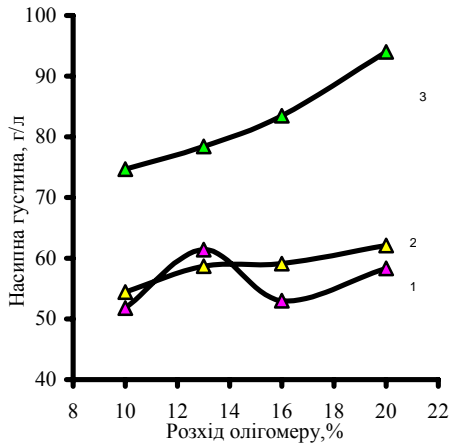


Рис. 1. Залежність насипної густини метилорганокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізантів ДМДХС: 1 – H₂O, 2 – 10% H₂O₂, 3 – 10% NaOH

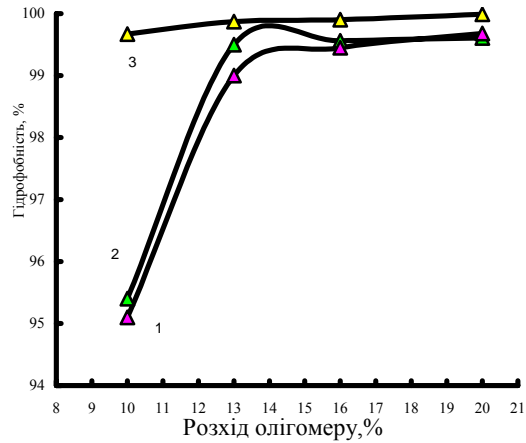


Рис. 2. Залежність гідрофобності метилорганокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізантів ДМДХС: 1 – H₂O, 2 – 10% NaOH, 3 – 10% H₂O₂

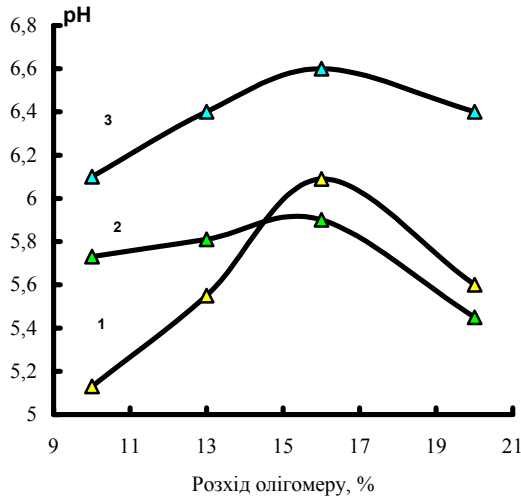


Рис. 3. Залежність pH 4% водно-спиртової дисперсії метилорганокремнеземів (МОК №1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізантів: 1 – 10% NaOH, 2 – H₂O, 3 – 10% H₂O₂

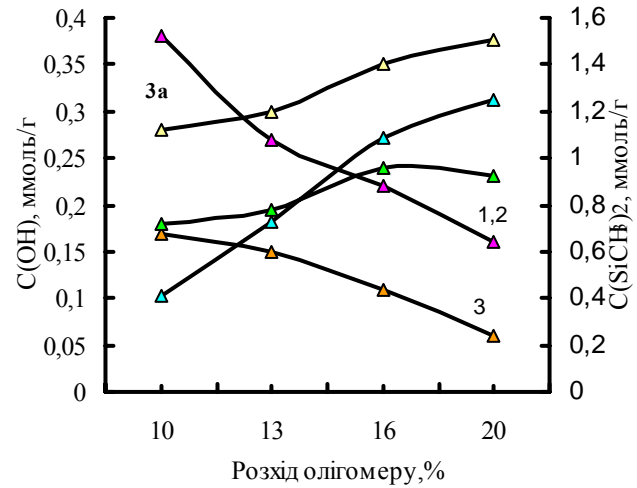


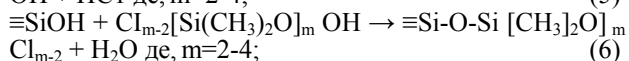
Рис. 4. Залежність концентрації гідроксильних груп C(OH) (1-3) та привитих диметилсилильних C(Si(CH₃)₂) (1a-3a) груп на поверхні метил-органокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізантів 1, 1a – H₂O, 2, 2a – 10%-ний NaOH, 3, 3a – 10%-ний H₂O₂

Таблиця 2

Характеристики метилорганокремнеземів марки (МОК)

№ зразка МОК	№ зразка олігомеру, гідролізант.	Розхід олігомеру, л / %	pH	Насипна густина, г/л	Гідрофобність, %	C(OH), ммоль/г	C(CH ₃) ₂ , ммоль/г
1	01 (NaOH)	2 / 10	5,13	74,7	55,4	0,38	0,72
2		3 / 13	5,55	78,4	99,56	0,27	0,78
3		4 / 16	6,09	83,5	99,3	0,22	0,96
4		5 / 20	5,6	94,0	99,61	0,16	0,92
5	02 (H ₂ O)	2 / 10	5,73	51,8	95,1	0,17	0,41
6		3 / 13	5,81	61,4	99,0	0,15	0,73
7		4 / 16	5,82	53,0	99,45	0	1,09
8		5 / 20	5,45	58,3	99,68	0	1,25
9	05 (H ₂ O ₂)	2 / 10	6,1	54,4	99,67	0	1,12
10		3 / 13	6,4	58,7	99,87	0	1,2
11		4 / 16	6,6	59,1	99,9	0	1,4
12		5 / 20	6,4	62,1	99,99	0	1,51

340⁰С. При цьому на поверхні високодисперсного кремнезему А-300 проходять наступні реакції (5,6):



На кожному з отриманих догідролізованих олігомерів були синтезовані 4 зразки метилорганокремнезему (МОК-1-4), які відрізнялися тільки кількістю поданого догідролізованого олігомеру (10-20%). Характеристики отриманих зразків метилорганокремнеземів марки (МОК №1-4) наведені в таблиці 2. Таким чином виходячи з отриманих результатів видно, що після модифікації кремнезему марки А-300 догідролізованим зразком олігомеру ДМДХС №01, отримують зразки метилорганокремнезему (МОК-1-4) з залишковою концентрацією не заміщених гідроксильних груп (0,716-0,38 ммоль/г) і невисокою кількістю привитих диметилсилільних груп (0,72-0,92 ммоль/г) (зразок № 01).

В той же час для олігомеру повністю догідролізованого водою №02, степінь прививки диметилсилільних груп для метилорганокремнезему (МОК №5-8) збільшувався до 1,25 ммоль/г, а значення рН до 5,82

Найкращі результати були отримані при синтезі метилорганокремнеземів (МОК №9-12) на догідролізованому хлоролігомері 10% р-ном (H₂O₂). При цьому значення рН = 6,1-6,4, степені прививки (1,2-1,5 ммоль/г) та гідрофобність (99,7-99,99%) були досить найвищими і вкладалися в технічні вимоги на метилорганокремнезем марки АМС.

На основі даних таблиці 2 були побудовані графіки (рис. 1-4) залежності величин рН, гідрофобності, насипної ваги, концентрації поверхневих гідроксильних С(ОН) та метилсилільних С(Si(CH₃)₂ груп.[4] від розходу олігомеру при використанні різних гідролізатів ДМДХС. Як видно з даних наведених на графіках (рис. 1-4) найкращі результати по насипній густині,

рН 4% водної дисперсії, гідрофобності, та прививки-концентрації диметилсилільних груп показали зразки метилорганокремнеземів, одержаних модифікуванням олігомерами догідролізованими 10% H₂O₂, що підтверджуються результатами одержаними іншими авторами [5].

Висновки

1. Проведено дослідження та отримані партії олігомеру ДМДХС, дегідролізованого з хлоролігомеру: 10%розчином NaOH, водою і 10% розчином пероксиду водню, з мінімальним вмістом хлору 1% та зниженою температурою кипіння до 125-180⁰С.
2. Визначено, що на основі зростання густини та зменшення вмісту активного хлору в хлоролігомері після гідролізу водою та пероксидом водню іде зростання молекулярної маси та степені поліконденсації олігомеру з m = 2-3 для хлоролігомеру, до m = 2-4 для догідролізованого олігомеру ДМДХС водою і H₂O₂.
3. На основі отриманих зразків догідролізованих олігомерів були проведена модифікація та отримані зразки метилорганокремнеземів МОК з нейтральним значенням водневого показника – 5,6-6,4, високим значенням гідрофобності 99,8-99,9% та прививки метилсилільних груп – 1,25-1,5 ммоль /г, що значно кращі ніж для метилорганокремнезему АМС одержаного на вихідному хлоролігомері ДМДХС. При цьому при синтезі метилорганокремнеземів розхід догідролізованих олігомерів ДМДХС на 2,5-5% менший за розхід хлоролігомеру ДМДХС.

Курта О.С. – аспірант кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка»

- [1] Э. Плюедман. *Композиционные материалы*, М. Мир. 1968.256 с.
- [2] Регламент виробництва олігомеру ДМДХС, КДЗ ІХП АН України, м. Калущ, 29 с. (1988).
- [3] В.В. Мазасєв. Двухфазная фильтрация в пористых гидрофильных средах, модифицированных кремнийорганическими гидрофобизаторами // *Автор. диссер. к.т.н.*, Тюмень, 23 с. (2004).
- [4] О.С. Курта, В.С. Луців, Курта С.А. Кількісне визначення метильних СН₃-груп на поверхні модифікованих кремнеземів методом ІЧ-спектроскопії // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(1), сс. 619-623 (2007).
- [5] Jeffrey Mecham. Sentesis and characterization of cycloalipatic and aromatic polyester/poly (dimethylsiloxan) segmented copolymer // *Dissertation master of science in chemistry*. Blarsburg, Virginie USA. 12.09. 1997 127 p. (1997).

O.S. Kurta

Synthesis and Properties Silicorganical Oligomers for Gydrofobization of the Surfase Hige Dispersion SILICA

National university «Lvivska Polytechnika» 8, Bandery Str., 79000, Lviv

Research is conducted and synthesized of the oligomer of dimethyldichlorosilane (DMDCS), gydrolyzation from chloroligomer (DMDCS) by a 10% solution of NaOH, water and 10% by solution of dioxide of hydrogen, with maintenance active a chlorine not more than 1% and by the temperature of boiling to 125-180⁰С. On the basis gydrolyzation oligomer by synthesized of the hige dispersion pyrogenic methylorganic silica with the neutral value of рН = 5,6-6,4, high value of gydrofobization 99,8-99,9% and consentration methylorganic groups c = 1,25-1,5 ммol/g, that considerably higher, than for methylorganic silica got modification of the chloroligomer (DMDCS).