

УДК 541.128; 544.723

ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЛІНІЙНИХ ПОЛІДИМЕТИЛ- СИЛОКСАНІВ ТА ГІДРОФОБІЗАЦІЯ НИМИ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

О.С. Курта
Аспірант*

Контактний тел.: 099-072-91-31
E-mail: sasha2.0@mail.ru

В.Л. Старчевський

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
Контактний тел.: (032) 258-23-10; 258-22-15
E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

В.М. Кисленко

Доктор хімічних наук, професор*
Контактний тел.: (032) 258-23-10; (032) 258-22-15
E-mail: yuatchyshyn@lp.edu.ua

*Кафедра загальної хімії

Національний університет «Львівська політехніка»
пл. Святого Юра, 9, м. Львів, 79013

І.Ф. Миронюк

Доктор хімічних наук, проректор**

С.А. Курта

Академік АТН України, кандидат технічних наук,
доцент**

Контактний тел.: 050-968-51-63
E-mail: kca2007@mail.ru

**Кафедра органічної та аналітичної хімії
Прикарпатський національний університет ім. В.
Стефаника

вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 760025

Стаття присвячена способам одержання реакційноздатних поліорганосилоксанових олігомерів (ПМС), шляхом деполімеризації лінійних ПМС кислотним методом. В роботі вивчено будову, молекулярно-масовий розподіл, одержаних деполімеризатів полідиметилсилоксанів (ДПМС) і їх гідрофобізуючі властивості

Ключові слова: полідиметилсилоксан, деполімеризація, гідрофобність, базальт, властивості

Статья посвящена способам получения реакционноспособных полиорганосилоксановых олигомеров (ПМС), путем деполімеризации линейных ПМС кислотным методом. В работе изучено строение, молекулярно-массовое распределение полученных деполімеризатов-ДПМС и их гидрофобизирующие свойства

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, деполімеризация, гидрофобность, свойства

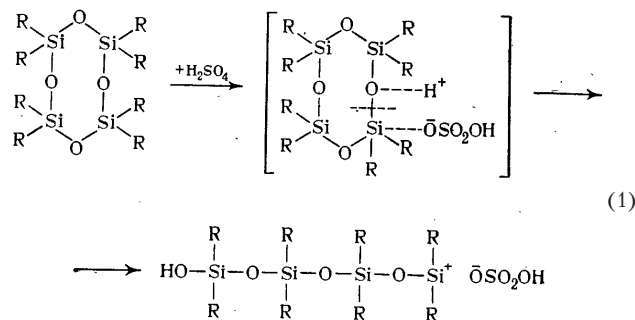
The article is devoted to methods for producing a reactive polyorganosiloxane oligomer by depolymerization of linear polydimethylsiloxane (PMS). In the paper examined the structure, molecular weight distribution of the depolymerizates -DPMS and properties of the hydrophobization.

Key words: polydimethylsiloxane, depolymerization, hydrophobicity, properties

1. Вступ

Одержання спеціальних захисних, гідрофобних, волого- та водостійких покриттів на твердій поверхні природних [1] та синтетичних матеріалів [2] набуває все більшого значення та розширює застосування різноманітних матеріалів в більш жорстких умовах природного середовища.

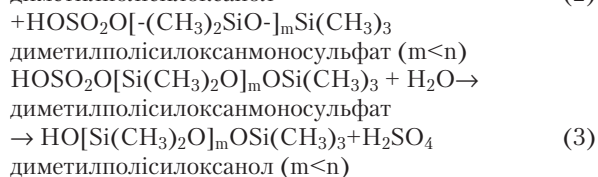
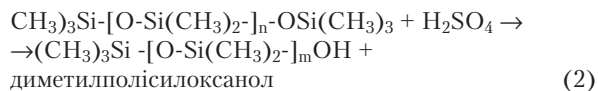
В результаті деполімеризації олігомерних циклічних диметилполісилоксанів (ПМС-20, 50, 100, 300) з різною молекулярною масою і ступінню полімеризації, в присутності каталізатора катіонного типу - концентрованої сірчаної кислоти, утворюються деполімеризати поліорганосилоксанів (ДПМС) (реакція №1) зі зменшеним ступенем полімеризації і молекулярною масою [3]. Наприклад деполімеризація октаметилциклозілоксану (де R=CH₃) проходить слідуєчим чином:



В результаті цього процесу утворюється остаметилполісилоксанол сульфат. Серед відомих кремнійорганічних речовин практичне застосування для модифікування поверхні SiO₂ знаходять циклічні полідиметилсилоксани [(CH₃)₂SiO]_n, де n = 3 ÷ 6 [4].

2. Експериментальна частина

Лінійні ПМС теж можуть деполімеризуватися по запропонованому нами механізму, з використанням концентрованої 96% H_2SO_4 , а також ПАР типу алкілмоносультату – емульгатора Е-30. При цьому утворюються ДПМС, що містять на кінцях молекули групи диметилполісилоксанмоносультату або сульфогрупи ($-\text{OSO}_2\text{HO}$) (реакція 2) та, або після гідролізу цих сульфогруп водою містять силанольні групи ($\text{HO}-\text{Si}$) диметилполісилоксанолу (реакція 3), що утворюються у відповідності до наступних реакцій:



Це підтверджується експериментальними даними авторів [5] та нашими дослідженнями по вивченню властивостей деполімеризованих марок ДПМС-50, ДПМС-100, які відрізняються зменшеною молекулярною масою і ступінню полімеризації на відміну від ПМС.

Для гідрофобізації аерозольним напленням або просочуванням плит з базальтового волокна готували 1-5% розчин ДПМС на етиловому спирті. Для цього в реакторі з мішалкою та рубашкою, при нормальних умовах і температурі 18-24°C розчиняли концентрат ДПМС, в концентрованому 90-96% етиловому спирті, при перемішуванні на протязі 0,5-1 год, щоб досягнути однорідного розчину гідрофобізатора ДПМС в спирті. Приготований розчин ДПМС на етиловому спирті, шляхом аерозольного розпилення інжекційними розпилювачами, або просочування при нормальних умовах і температурі 18-240С наносили на поверхню базальтового листа в кількості 10-100 г/м² маси розчину ДПМС в спирті (5% ДПМС) на одиницю площі поверхні базальтового волокна.

Дослідження зразків ПМС і ДПМС проводили методом температурно програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Для дослідження використовувався монопольний мас-спектрометр МХ-7304А (Суми, Україна) з діапазоном мас 1-210, з іонізацією електронним ударом, переобладнаним для проведення термо-десорбційних вимірювань.

Для запису ІЧ-спектрів рідкофазних зразків ПМС та ОПМС їх у вигляді тонкої плівки наносили на поверхню пластинок монокристалічного КВг. Спектри зазначених матеріалів знімалися з використанням Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet та спектрометра SPECORD M80. Волого- і водопоглинання гідрофобізованих базальтових волокон визначали по стандартній методиці [9].

3. Результати та обговорення

Наприклад гістограма фракційного розподілу полідиметилсилоксану ПМС-100 (рис. 1) по температу-

рах кипіння фракцій, одержану нами в лабораторних умовах показує, що ПМС-100 на 93% відганяється при стабільній температурі +390° - 400°C (рис. 1). Очевидно, що це мономолекулярний олігомер, з майже однаковим ступенем полімеризації і відповідно молекулярно масою, що містить не більше 7% низькомолекулярних фракцій ПМС, що википають при нижчих температурах (280° - 380°C).

В той же час, додатковим підтвердженням вище сказаного є те, що при деполімеризації одночасно зменшується умовна в'язкість ПМС різних марок, представлена на (рис. 3), яка для ДПМС на 6-8 секунд менша, ніж для відповідних ПМС, що говорить про зменшення довжини полімерного ланцюга ДПМС та його молекулярної маси [6].

При цьому гістограма фракційного-масового розподілу деполімеризату ДПМС-100 в лабораторних умовах (рис. 2), показує, що ця речовина має, як мінімум 4 фракції з температурами кипіння від 190° до 300°C. Причому кількість фракцій зі зниженою температурою кипіння (190° - 280°C) значно більша чим в ПМС і складає в сумі 48,9%.

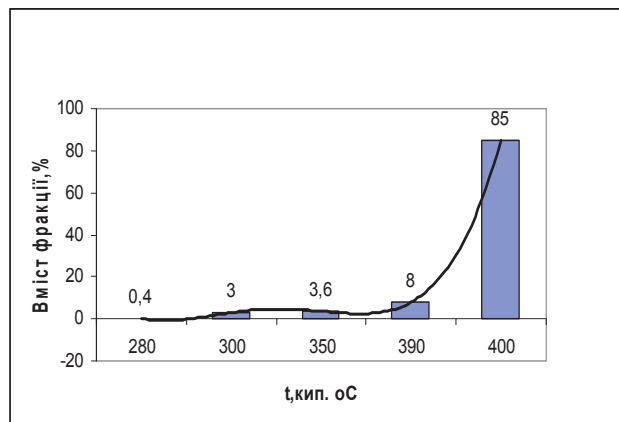


Рис. 1. Гістограма фракційного розподілу ПМС-100 по температурах кипіння при фракційній розгонці в лабораторних умовах

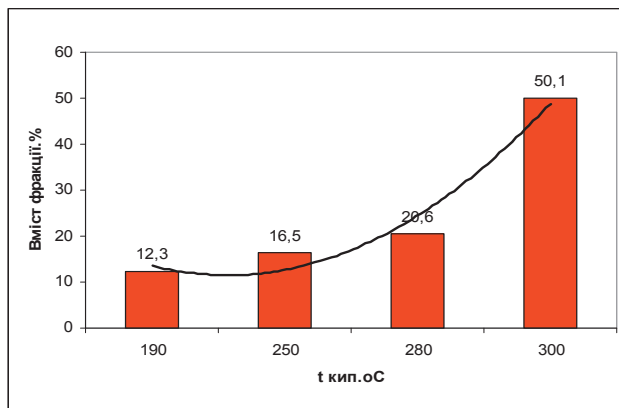


Рис. 2. Гістограма фракційного розподілу ДПМС-100 по температурах кипіння, (після деполімеризації ПМС-100 при 80°C, 2 год., 48% H_2SO_4 + 0,3% Е-30)

Ступінь полімеризації деполімеризата ДПМС (m) менший і кладеє 1/2, 1/3, 1/4 n від ступені полімеризації ПМС (n), тобто утворюються ДПМС зі

зменшеною ступінню полімеризації ($m < n$). ДПМС представляють собою суміш полідиметилсилоксанів зі зменшеною довжиною диметилсилоксанового ланцюга - $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m$.

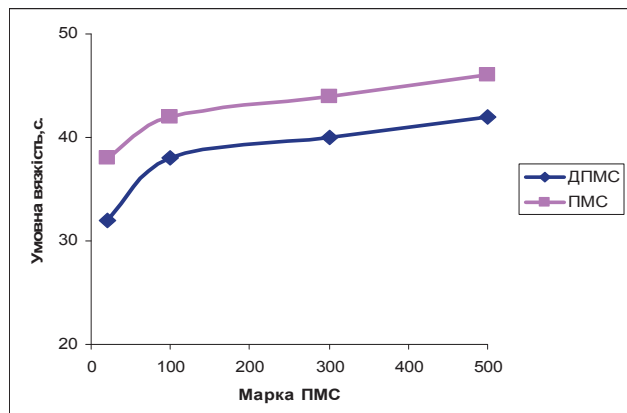


Рис. 3. Залежність умовної в'язкості різних марок ПМС і їх ДПМС від молекулярної маси - торгової марки вихідного полідиметилсилоксана

Вони містять на кінцях макромолекули триметилсилільну групу $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - з однієї сторони та сульфогрупу $(-\text{OSO}_2\text{HO})$ та або силанольною групою $(\text{HO}-\text{Si}-)$ з іншої сторони макромолекули ДПМС, які можуть вступати в хімічні реакції заміщення та приєднання.

В ході експерименту нами було досліджено вплив концентрації сульфатної кислоти та наявності емульгатора і каталізатора міжфазного переходу при взаємодії органічного ПМС і неорганічної кислоти, на властивості ДПМС. При цьому при наявності в системі поверхнево-активної речовини (емульгатора Е-30) і каталізатора міжфазного переходу (карбозолін СД) цей процес інтенсифікується, особливо при збільшенні концентрації кислоти до 20%, що можна пояснити кращими умовами змішування та збільшенням площі контакту між двома не змішувальними фазами, органічною ПМС і неорганічною H_2SO_4 [7].

Додатково, для виявлення складу та характеру розподілу олігомерних фракцій по молекулярних масах ПМС-5 та деполімеризату ДПМС-5 в сульфатній кислоті в присутності водного розчину емульгатора Е-30 і каталізатора міжфазного переходу-карбозолін СД, нами було проаналізовано мас-спектри цих двох речовин [8] і побудовані гістограми, які представлені на рис. 4, 5.

Як видно з цих гістограм молекулярно-масового розподілу, представлених на рис. 4, 5, молекулярні маси та їх розподіл по фракціям для олігомерних ПМС-5 і ДПМС-5 сильно відрізняється один від одного. Так, для ПМС-5 характерним є наявність до 79,8 % суми високомолекулярних фракцій з молекулярними масами $\text{MM}=147; 191; 207$, (див. рис. 4).

В той же час для деполімеризату ДПМС-5 більш характерною ри-

сою є наявність до 61,7% низькомолекулярних фракцій з молекулярними масами $\text{MM}=18:28:45$ (рис. 5). Наші данні підтверджуються результатами авторів по вивченню термодиструкції полідиметилсилоксанів на поверхні кремнезему [10].

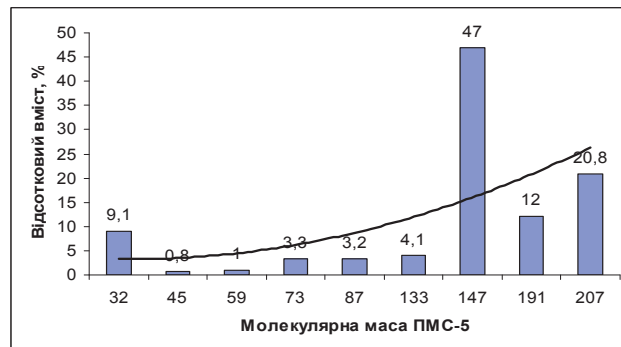


Рис. 4. Молекулярно масовий розподіл ПМС-5 на основі даних мас- спектро-скопії, при температурі 26,8°С

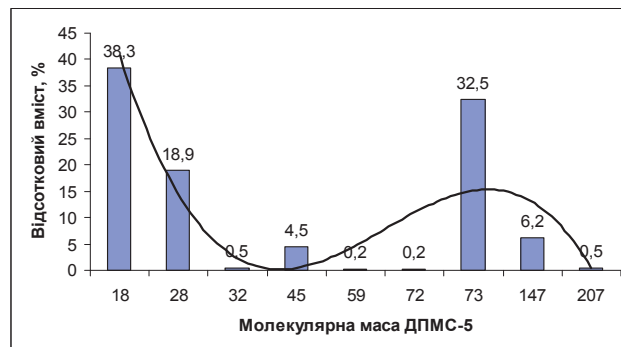


Рис. 5. Молекулярно масовий розподіл ДПМС – 5 на основі даних мас спектроскопії при температурі 26,8°С

Виходячи з одержаних результатів по деполімеризації полідиметилсилоксанів та після вивчення їх хімічної активності, було запропоновано випробувати їх в якості гідрофобізуючих реагентів [11] для базальтового волокна.

Для гідрофобізації теплоізоляційних плит з базальтового волокна використовували деполімеризат

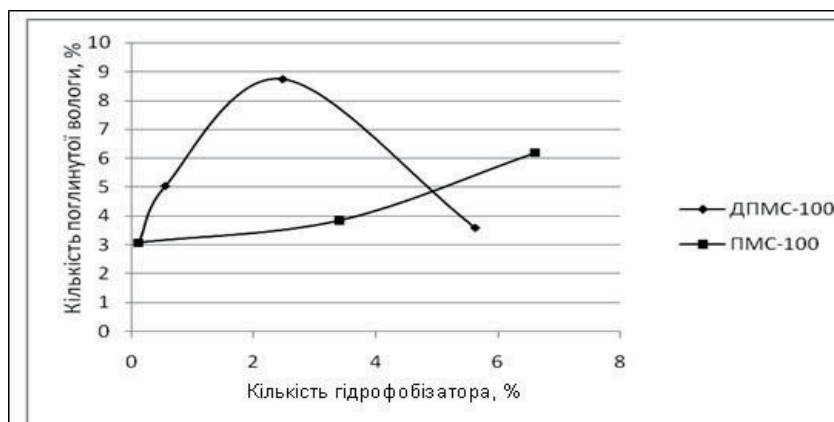


Рис. 6. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості нанесеного гідрофобізатора (% мас.ПМС-100, ДПМС-100, після 250°С, 2 год.)

полідиметилсилоксанів марки-ДПМС-50 і ДПМС-100. Після нанесення розчину ДПМС в спирті на поверхню базальтового волокна його поміщали в

затвора до 2% в просоченому базальтовому волокні, а потім вологопоглинання падає до 3%, що в два рази нижче чим для базальтового волокна гідрофобізованого ПМС-100 (рис. 6).

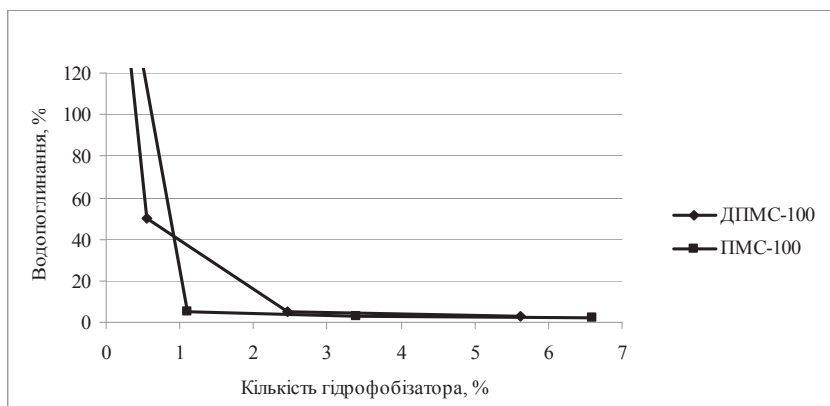


Рис. 7. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості гідрофобізатора ПМС-100 і ДПМС-100, %,мас,(після 250⁰С, 2 год.)

спеціальну вакуумну електропіч, де витримують при температурі 250⁰С на протязі 2 год. при відсутності доступу повітря в атмосфері інертного газу, або вакууму.

Гідрофобізовані базальтові мати або рулони були проаналізовані на вологопоглинання, вологопоглинання, та приріст ваги на одиницю площі базальтового мата чи волокна. Як видно з рис. 6, вологопоглинання парів води в герметичному об'ємі для базальтового волокна, гідрофобізованого ПМС-100, зростає з 3% до 6%, навіть при збільшенні кількості просоченого гідрофобізатора з 1% до 7% від маси базальтового волокна.

Для базальтового волокна гідрофобізованого деполімеризатом ДПМС-100, вологопоглинання парів води спочатку зростає до 9% при зростанні кількості гідрофобі-

Вологопоглинення визначали шляхом прямого контакту гідрофобізованого базальтового волокна з рідкою водною фазою (рис. 7). Як видно з рис. 7, при зростанні кількості гідрофобізатора з 0,5% до 1-2,5%, вологопоглинання базальтового волокна, після гідрофобізації його просоченням ПМС-100 і ДПМС-100, зменшується зі 120% для непросоченого до 1-3% Н₂О для гідрофобізованого волокна, тобто майже однаково для двох гідрофобізаторів ПМС і ДПМС.

В той же час, при нанесення від 10 мг/200 см² до 100 мг/200см² гідрофобізатора на одиницю площі поверхні базальтового волокна, інжек-

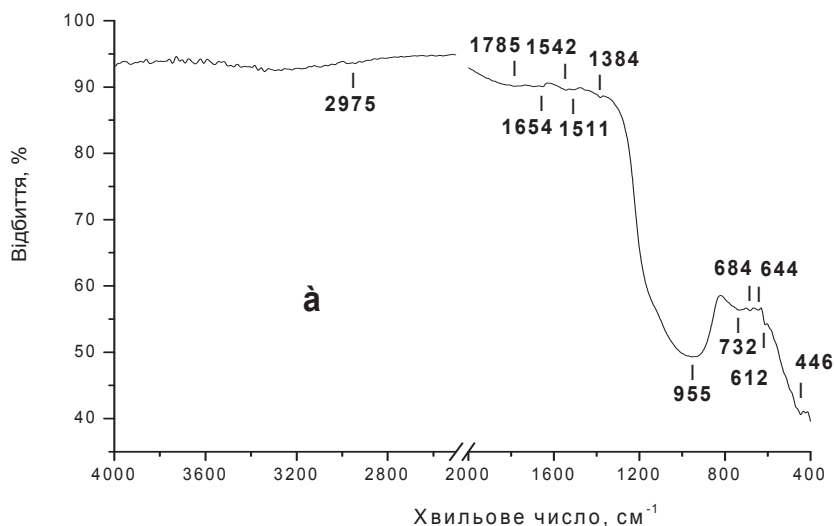


Рис. 9. Інфра-червоні спектри негідрофобізованого базальтового волокна

ційним розпиленням 5% спиртового розчину гідрофобізаторів ПМС-50 і ДПМС-50, (рис. 8), вологопоглинення базальтового волокна зменшується з 100% до 1-2 % Н₂О.

Але для ДПМС-50 мінімальне вологопоглинання досягається вже при 10-20 мг/200 см², в той час як для ПМС-50, воно досягається тільки при підвищеній концентрації гідрофобізатора 50-60 мг/200см² на одиницю площі базальтового волокна (рис. 6).

Додатково нами були зроблені та проаналізовані інфрачервоні спектри зрізів базальтового волокна до гідрофобізації (рис. 9), та після гідрофобізації деполімеризатом ДПМС-100 (рис. 10).

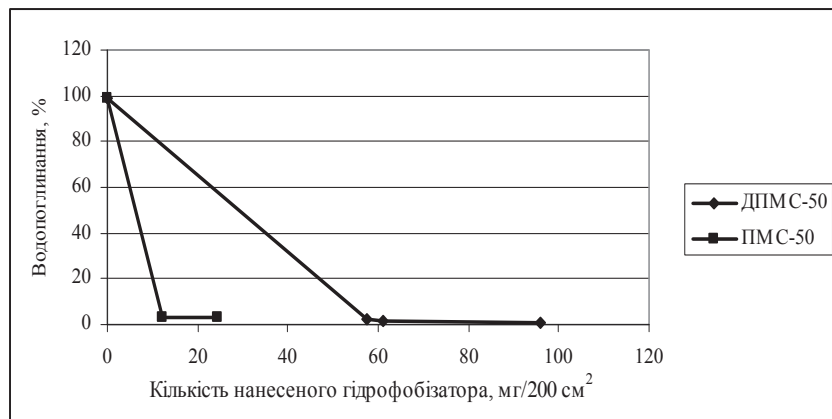


Рис. 8. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості нанесеного на поверхню волокна, гідрофобізатора ПМС-50 і ДПМС-50 в мг/200см², (після 250⁰С, 2 год.)

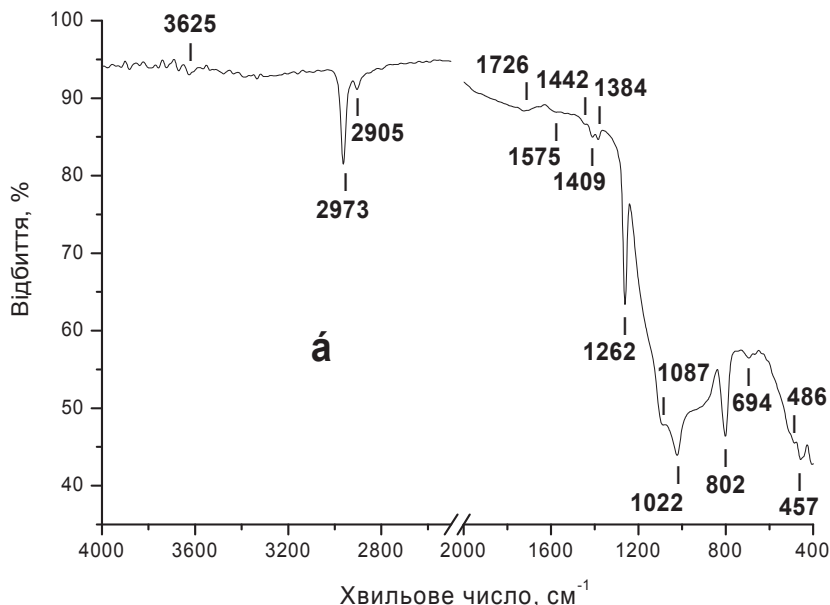


Рис. 10. Інфра-червоні спектри базальтового волокна гідрофобізованого деполімеризатом ДПМС-100 (250оС,2 год.)

Як видно зі вказаних спектрів, при гідрофобізації базальтового волокна проходить фізична адсорбція, а також хемосорбція деполімеризату ДПМС-100 на поверхні базальтового волокна, про що свідчить поява смуг поглинання валентних коливань диме-

тилсилільних груп в області 2973-2905 cm^{-1} , та деформаційних коливань цих груп в області 1262-1022 cm^{-1} [12].

5. Висновки

1. Способом кислотної деполімеризації ПМС можна одержати ДПМС з підвищеною реакційною здатністю.

2. Деполімеризати ДПМС мають в 5-10 рази меншу молекулярну вагу та 2-4 рази меншу ступінь полімеризації.

3. Одержані деполімеризати ДПМС містять в своєму складі не менше 2-х реакційно-здатних функціональних, силанольних та сульфосиланольних груп, які можуть вступати в реакції конденсації з реакційними групами на поверхні твердих тіл.

4. Шляхом гідрофобізації базальтового волокна полідиметилсилоксаном і особливо його деполімеризатом, при зниженій концентрації останнього, досягається підвищена водо- і волого- та атмосферостійкість базальтових волокон, та збільшується довговічність їх використання.

Література

1. Г.С. Кац. / :перевод с англ., справочное пос. / Наполнители для полимерных композиционных материалов /, [Текст] / Г.С. Кац, Д.В. Милевски. М.: - «Химия», 1981. -736с.
2. Basic Characteristics of Aerosil. [Text] // Technical Bulletin Pigments. – DEGUSSA AG, – 1997. Frankfurt, N11, - 35 p.
3. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. [Текст] : учеб./ К.А. Андрианов. -М. Госхимиздат. 1955 г., -521.с.
4. В.Г. Аристова. О низкотемпературном модифицировании поверхности аэросила парами гексаметилдисилоксана. / [Текст] / В.Г. Аристова, И.М. Зиммер, А.И. Горбунов, К.А. Андрианов. // Докл. АН СССР, -1973, №211(1), - с. 130-132.
5. Jeffrey Mecham. Sentesis and characterization of cycloalipatic and aromatic polyester/poly (dimethylsiloxan) segmented copolymer. / [Text]/ Dissertation master of science in chemistry. Blarsburg, Virginie USA.12.09.1997.-127 p.
6. Олигоорганосилоксаны./учеб. Пособ./ [Текст] / Свойства, получение, применение. / Под ред. М.В. Соболевского. Химия. М.,1985, -264 с.
7. Патент України на корисну модель №32273, // Композиція для гідрофобізації. // [Текст] / Курта О.С, Миронюк І.Ф., Старчевський В.Л., Кисленко В.М., Курта С.А, Луців В.С. -№u2008 06831, подано 19.05.2008, опубл. 25.11.2008 р. Бюл. №22. -7с.
8. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. [Текст]: / учеб.пос. / А.П. Крешков, В.А. Борк, Е.А. Бондаревская, А.В. Мышляева, С.В. Сявцилло, В.Т. Шемятенкова. Госхимиздат. М. 544 с. (1968).
9. А. Гордон. [Текст]: справочное пос./ Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. А. Гордон, Р. Форд; Мир. М., 1976, 541 с.
10. Г.Я. Губа. Термическая деструкция органосилоксановых структур, химически связанных с поверхностью кремнезёма. [Текст] / Г.Я. Губа, В.И. Богилло, М.И. Терец, А.А. Чуйко. // Укр. хим. журнал, -1994, №60(5-6), -с. 380-385 .
11. Курта О.С. Синтез та властивості кремнійорганічних олігомерів-гідрофобізаторів поверхні високодисперсного кремнезему. [Текст] / Курта О.С. // Фізика і хімія твердого тіла. -ISSN 1729-4428 / 2009 р.,-т.10, №2, -с.389-392.
12. Ф. Миронюк. Хемосорбція олігомерного полідиметилсилоксану на поверхні пірогенного кремнезему. [Текст] / Ф. Миронюк, С.А. Курта, Т.В. Гергель, Є.П. Воронін, В.Л. Челядин, О.С. Курта // Фізика і хімія твердого тіла. -ISSN 1729-4428, 2009р.,-т.10 №1, -с.157-165.