

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВЫСШИХ АЛКИЛОКСИМЕТИЛЕНТРИЭТОКСИСИЛАНОВ С НИЗШИМИ ОРГАНОХЛОРСИЛАНАМИ

Б.А. ИЗМАЙЛОВ, А.В. НЕДЕЛЬКИН, Б.А. АСТАПОВ, О.В. ЯМБУЛАТОВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина)

Гидролитической поликонденсацией органохлорсиланов получают большинство кремнийорганических полимеров для различных отраслей промышленности. При этом строение углеводородного радикала в полиорганосилоксанах оказывает определяющее влияние не только на поликонденсацию, но и на свойства образующихся полимеров. Так, при гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана или фенилтрихлорсилана образуются хрупкие твердые полимеры, а при поликонденсации пропил- или бутилтрихлорсиланов – вязкие жидкости, переходящие при дальнейшем нагревании в неплавкие и нерастворимые полимеры [1]. В зависимости от условий проведения гидролитической поликонденсации трехфункциональных органохлорсиланов могут быть получены не только сшитые трехмерные структуры но и лестничные растворимые полимеры силсесквиоксановой структуры [2].

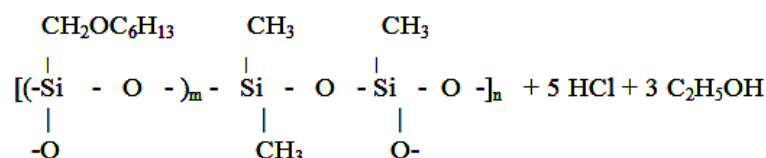
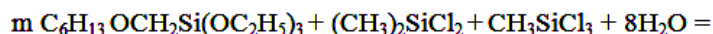
Продукты первичной гидролитической поликонденсации высших алкилтрихлорсиланов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода в органическом радикале, представляют собой олигомеры с высоким содержанием гидроксильных групп общей формулы $[RSiO(OH)]_n$, где R = 6-9. При нагревании за счет дальнейшей поликонденсации они переходят в соответствующие олигоалкилсилсесквиоксаны общей формулы $[RSiO_{1,5}]_n$ (где n = 6 или 8), которые являются вязкими жидкостями, хорошо растворимыми в эфире, ароматических углеводородах [3].

Благодаря наличию длинноцепочечных алкильных радикалов, такого рода кремнийорганические олигомеры весьма пер-

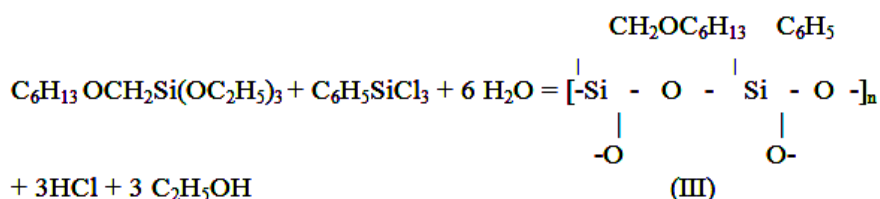
спективны для разработки на их основе гидрофобизирующих композиций для текстильной и легкой промышленности. Ранее нами была исследована гидролитическая поликонденсация высших алкилоксиметилентриэтоксисиланов и установлено, что она приводит к образованию жидких олиго(алкилоксиметиленсилсесквиоксан)ов, которые не отверждаются в присутствии каталитических количеств КОН [4].

Известно, что состав и строение мономеров, из которых синтезируют полиорганосилоксаны, определяют их характерные свойства. Реакция гидролитической сополиконденсации различных органохлорсиланов и –алкоксисиланов позволяет выбирать различные соотношения между радикалами, обрамляющими атомы кремния в полимере, и дает возможность получать продукты гидролитической сополиконденсации с большой градацией свойств. Используя этот подход, мы считали целесообразным ввести в структуру полимера за счет сополиконденсации такие звенья, которые существенно улучшили бы способность к структурированию и пленкообразованию получаемых полигексилоксиметиленсилсесквиоксанов.

С этой целью представляло интерес изучить реакцию гидролитической сополиконденсации высших алкилоксиметилентриэтоксисиланов с низшими органохлорсиланами и исследовать свойства образующихся продуктов. Для этого нами было проведено несколько реакций гидролитической сополиконденсации гексилоксиметилентриэтоксисилана с метилтрихлорсиланом, диметилдихлорсиланом и фенилтрихлорсиланом (схема I) :



(I, II), где m = 6 или 2 соответственно)



Соотношения сомономеров и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1. Сополиконденсация указанных мономеров протекает при температуре 60...62°C. При более низких температурах

в случае смесей сомономеров (I) и (II) имеет место, вероятно, отдельная поликонденсация взятых органохлорсиланов, так как из продуктов реакции нами был выделен октаметилциклотетрасилоксан.

Таблица 1

Продукт	Исходные сомомеры	Соотношение, моль	Строение продукта	Выход, %	Молекулярная масса, найдено/вычислено	Степень полимеризации, n	Приведенная вязкость, дл/г	Содержание ОН-групп, %
I	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ CH_3SiCl_3	6 1 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{13} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ [(-\text{Si} - \text{O} -)_6 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} -]_n \\ \quad \quad \\ -\text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O}- \end{array}$	94,8	4800/ 4572	4	0,035	3,10
II	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ CH_3SiCl_3	2 1 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{13} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ [(-\text{Si} - \text{O} -)_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} -]_n \\ \quad \quad \\ -\text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O}- \end{array}$	95,0	6900/ 6650	14	0,045	2,62
III	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	1 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ [-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} -]_n \\ \quad \\ -\text{O} \quad \text{O}- \end{array}$	95,2	3100/ 2368	8	0,060	3,38

Примечание. *Эбулиоскопия в толуоле.

Все продукты сополиконденсации представляют собой вязкие прозрачные жидкости, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, эфире, они не перегоняются в вакууме и, в отличие от гомополимеров алкилоксиметилтриэтоксисиланов, легко подвергаются дальнейшему структурированию с образованием твердых продуктов при нагревании или длительном экспонировании на воздухе. Процесс структуриро-

вания полученных сополимеров значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств гидроокиси калия, вероятно, за счет полимеризации сесквиоксановых циклов в сополимерах. Исключение составляет продукт поликонденсации смеси (I), табл. 1, который не удалось заполимеризовать в данных условиях. Это, вероятно, связано со стерическими препятствиями объемистыми гексилосиме-

тиленовыми заместителями у атома кремния, препятствующими межмолекулярному взаимодействию и соответственно полимеризации. При снижении относительного содержания гексилосиметиленовых заместителей в сополимерах (II) и (III) их способность к отверждению и пленкообразованию существенно возрастает.

Как следует из табл. 1, все продукты сополиконденсации содержат некоторое количество гидроксильных групп, что указывает на то, что при сополиконденсации органоэтокси- и органохлорсиланов с длинными и короткими углеводородными радикалами у атома кремния процесс гидrolитической поликонденсации гидроксильных групп протекает более глубоко по сравнению с гомополиконденсацией отдельно взятых высших алкилоксиметилентриэтоксисиланов. При этом молекулярная масса полученных нами продуктов сополиконденсации в несколько раз больше молекулярной массы продуктов поликонденсации гексилосиметилентриэтокси-силана [3].

Результаты элементного анализа продуктов сополиконденсации указывают на полный гидролиз атомов хлора и этокси-групп в исходных мономере и конверсию образовавшихся силанольных групп на 92%. На 8 атомов кремния в продуктах сополиконденсации количество остаточных гидроксильных групп равно 2. В случае, когда в исходной смеси гексилосиметилентриэтоксисилана и органохлорсиланов на два атома кремния с гексилосиметиленовыми заместителями приходится два атома кремния с метильными радикалами (продукт 2, табл. 1), молекулярная масса продуктов поликонденсации наибольшая и конверсия гидроксильных групп также наибольшая. У этого продукта на 8 атомов кремния приходится только одна гидроксильная группа, что свидетельствует о более полном протекании поликонденсации. Эти данные свидетельствуют о влиянии размера углеводородного радикала у атома кремния в исходных мономере на реакционную способность гидроксильных групп при поликонденсации. При этом относительная доля внутримолекулярной

конденсации гидроксильных групп при совместной поликонденсации указанных мономеров занимает промежуточное значение между внутримолекулярной конденсацией ОН-групп в процессе гомополиконденсации высших алкилоксиметилентриалко-ксисиланов и указанных органохлорсиланов.

Гидрофобизирующие свойства продуктов (I-III) проверялись на хлопкополиэфирной ткани (плащевой, арт. 82188). Гидрофобные свойства определяли по высоте поднятия водяного столба на пенетрометре (ГОСТ 3816-81). Образцы хлопкополиэфирной ткани пропитывались растворами или водными эмульсиями (60 г/л) продуктов (I-III) на двухвальной плюсовке, отжимались, сушились при 100°C и термообрабатывались при 150°C в течение 5 мин.

Установлено, что при отделке хлопкополиэфирной ткани по разработанной технологии водоупорность и водопоглощение образцов ткани составляли после пропитки продуктом (I) в виде водной эмульсии или раствора в толуоле 17,6...19,6 кПа (180...200 мм вод. ст.), а водопоглощение 25...35% (у исходной необработанной ткани 80...90%); после пропитки продуктом (II) в виде водной эмульсии или раствора в толуоле 17,6...18,6 кПа (180...190 мм вод. ст.), а водопоглощение 25...30%; после пропитки продуктом (III) также в виде водной эмульсии или раствора в толуоле 19,7...21,8 кПа (200...220 мм вод. ст.), а водопоглощение 25...30%.

Проведенные исследования показали, что полигексилосиметиленорганосилсеквиоксаны с метильными и фенильными радикалами у атома кремния легко структурируются с образованием покрытий и пленок, обладают высокими гидрофобизирующими свойствами и могут быть использованы в виде растворов в органических растворителях или в виде водных эмульсий в качестве отделочных препаратов в текстильной промышленности.

В ходе исследований в экспериментальной части для синтеза использовали свежеперегранные: гексилосиметилентриэтоксисилан (т. кип. 190...195°C), диме-

тилдихлорсилан (т. кип. 70...71°C), метилтрихлорсилан (т. кип. 67,5°C) и фенилтрихлорсилан (т. кип. 201,5°C).

Сополиконденсацию смесей мономеров проводили по следующей общей методике. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, сливная трубка которой доходит до дна колбы, наливали дистиллированную воду (объем воды в два раза больше объема смеси мономеров) и толуол (объем толуола равен 0,5 объема мономеров). Смесь гексилоксиметилен-триэтоксисилана с органохлорсиланами в виде раствора в толуоле вводили в колбу при перемешивании при 60...62°C. После добавления смеси мономеров в толуоле реакционную массу перемешивали еще 30 мин при этой же температуре и после охлаждения до комнатной температуры переливали в делительную воронку. Нижний слой (раствор HCl в воде) сливали, а верхний слой (раствор продуктов реакции в толуоле) промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отсутствие ионов хлора в продукте контролировали с помощью азотно-кислого серебра. Отмытый раствор сополимера в толуоле сушили над прокаленным Na_2SO_4 и отфильтровывали. Толуол отгоняли в вакууме до постоянного веса продукта.

Сополимер (I): из 33,36 г (0,12 моля) гексилоксиметилен-триэтоксисилана, 2,58 г (0,02 моля) диметилдихлорсилана и 2,98 г (0,02 моля) метилтрихлорсилана в 60 мл толуола было получено 23,54 г продукта сополиконденсации; $n_D = 1,4551$. Найдено, %: С 47,92; Н 8,69; Si 19,90; Звено $\text{C}_{45}\text{H}_{99}\text{Si}_8\text{O}_{17,5}$. Вычислено, %: С 47,24; Н 8,66; Si 19,60.

Сополимер (II): из 33,36 г (0,12 моля) гексилоксиметилен-триэтоксисилана, 7,74 г (0,06 моля) диметилдихлорсилана и 8,97 г (0,06 моля) метилтрихлорсилана в 150 мл толуола было получено 26,6 г сополимера с $n_D = 1,4454$. Найдено, %: С 42,69; Н 8,17; Si 23,40. Звено $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{Si}_4\text{O}_{7,5}$. Вычислено, %: С 42,95; Н 8,21; Si 23,58.

Сополимер (III): из 33,36 г (0,12 моля) гексилоксиметилен-триэтоксисилана и 25,38 г (0,12 моля) фенилтрихлорсилана в 70 мл толуола получено 32,5 г сополимера с $n_D = 1,4598$. Найдено, %: С 53,01; Н 7,02; Si 19,11. Звено $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 52,70; Н 6,76; Si 18,92.

В Ы В О Д Ы

1. Исследована совместная гидролитическая сополиконденсация высших алкилоксиметилентриэтоксисиланов с низшими алкил(арил)хлорсиланами и установлено, что реакция гидролитической сополиконденсации указанных продуктов протекает при 60...62°C. Получен ряд новых полиорганосилоксанов с различной длиной углеводородных заместителей у атома кремния.

2. Показано, что при сополиконденсации указанных мономеров степень внутримолекулярной конденсации промежуточно образующихся силанольных групп занимает среднее положение между соответствующими величинами при гомополимеризации отдельно взятых органохлорсиланов и высших алкилоксиметилентриэтоксисиланов.

3. Установлено, что полигексилоксиметиленорганосилесквикоаны с метильными и фенильными радикалами у атомов кремния обладают высокими гидрофобизирующими свойствами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Андрианов К.А. // Кремнийорганические соединения. – М., ГХИ, 1955.
2. Vogt L.H., Brown I.F. // Inorgan. Chem. – 1969, V.2. P.189.
3. Андрианов К.А., Измайлов Б.А. // ЖОХ. – 1966, т.36. С.341.
4. Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Астапов Б.А., Родловская Е.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2007, №3С. С.71...74.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии. Поступила 01.07.09.