

СИНТЕЗ РЕАКЦІЙНО ЗДАТНИХ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ ШЛЯХОМ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Гайналь М.Ю., Курта С.А.

*Кафедра хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
м.Івано-Франківськ, Україна
gainal123.@ukr.net*

Відомо, що поліорганосилоксани використовують для гідрофобізації поверхні різних неорганічних речовин, а саме поверхні порошкоподібних наповнювачів, скла та мінералів. Але більшість не реакційно здатних поліметилсилооксанів не вступають в хімічну взаємодію з поверхнею неорганічних речовин, при цьому досягається невелика ступінь їх гідрофобності 20-30%, яка з часом зникає. Тому метою нашої роботи є вдосконалення і спрощення методу деполімеризації не реакційно здатних полідиметилсилооксанів шляхом зменшення кількості та вмісту компонентів активатора на стадії їх приготування. А також вдосконалення на їх основі гідрофобізуючої композиції для взаємодії з поверхнею різних речовин, з досягненням високої гідрофобності поверхні $\geq 99\%$.

Поставлена мета досягається деполімеризацією лінійних і розгалужених незшитих олігомерних полідиметилсилооксанів з використанням, як активаторів реакції деполімеризації концентрованої сульфатної, фосфатна кислот, та алкіл- та бензилсульфоокислот, при нагріванні до 85–95°C і інтенсивному перемішуванні впродовж 0,5–2 год. З наступною відмивкою одержаного деполімеризату полідиметилорганосилоксану водою з відстоюванням та відділенням водного кислого шару від шару деполімеризату.

Для деполімеризації олігомерних не реакційно здатних поліорганосилооксанів використовують лінійні полісилоксани загальної формули $[-R_2(SiO_2)-]_n$, де $n=10-1000$, де R – $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$. Як активатор процесу використовують концентровані мінеральні кислоти H_3PO_4 , і H_2SO_4 , та або та алкіл- і арилсульфоокислоти загальної формули RSO_2OH , де R – алкіл з кількістю атомів Карбону $N=6-20$ і арил C_6H_5 - відповідно. Після проведення реакції деполімеризації відповідних поліорганосилооксанів проводять стадію водного, лужного гідролізу сульфогруп та непрореагованого активатора для одержання реакційер здатних поліорганосилооксанів, що містять силанольні групи. Одержані деполімеризати поліорганосилооксанів мінімум з двома кінцевими OH-групами використовують для одержання гідрофобних покриттів на різних поверхнях.

В результаті деструкції олігомерних полідиметилсилооксанів (ПДМС 100-1000) у присутності вказаних вище активаторів і наступного гідролізу утворюються ПДМС зі зменшеними ступенем полімеризації і молекулярною масою, які містять на кінцях молекули силанольні SiOH-групи, що утворюються у відповідності до наступних 2-х реакцій:

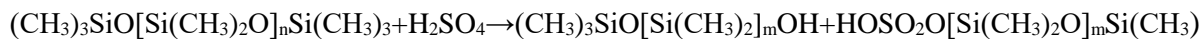
Кислотна деполімеризація лінійного поліметилполісилоксану ($n=10-1000$):



Диметилполісилоксанол, де $m = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{n}$

(1)

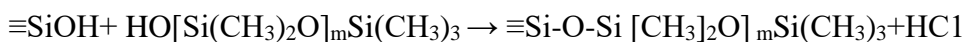
Гідроліз сульфо кислотомісного деполімеризату ПДМС:



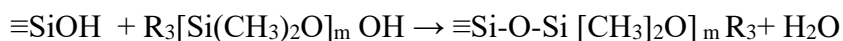
Диметилполісилоксансульфат

(2)

Утворені таким чином ОН-групи можуть хімічно взаємодіяти з поверхнею, зокрема, високодисперсного кремнезему, з утворенням на ній гідрофобного покриття, за наступними реакціями:



(3)



(4)

де $m = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{n}$, R – органічний радикал (-CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅).

Співвідношення H₂O:ПДМС=1:1 на стадії відмивання одержаного кислотомісного деполімеризату забезпечує найбільш повну промивку від кислих компонентів і максимальний гідроліз сульфогруп на кінцях ПОС до силанольних груп. Одержані деполімеризати поліорганосилоксанів ДПДМС використовують для гідрофобізації поверхні неорганічних речовин, а саме поверхні порошкоподібних наповнювачів, скла та мінералів. Зокрема, поверхню високодисперсного кремнезему марки Асил-175 гідрофобізують одержаним деполімеризатом, взятим в кількості 10–30%, при температурі t=200–300°C впродовж 1–3 год. В результаті одержують модифікований високодисперсний кремнезем, ступінь гідрофобізації якого становить 99,1–99,9 %.

Література

1. Технология пластических масс./Под ред. Коршака В. В. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с., ил.
2. Андрианов К. А. Методы элементарной химии. Кремний. – М.: Наука, 1968 – 700 с.
3. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров – М.: Химия, 1971 – 616 с.
4. Миндлин С. С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе – Л.: Химия, 1973 – 352 с.
5. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе – М.: Химия, 1966 – 768 с.
6. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія та технологія полімерів – Л.: Бескид Біт, 2006 – 398 с.