

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 81

ВЫПУСК 8

АВГУСТ

2008



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
«НАУКА»

ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ СТРУКТУРЫ, СШИТЫЕ ГИДРОХИНОНОМ И ФЛОРОГЛЮЦИНОМ

© Е.Н.Химич, Г.С.Буслаев, А.В.Здравков, Н.Н.Химич, М.Г.Воронков

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 30 ноября 2007 г.

Гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в присутствии ди- и тригидроксипроизводных бензола синтезированы органо-неорганические гибриды в системе многоатомные фенолы–кремнезем. На основе этих структур получены пленкообразные покрытия и изучены их некоторые физические свойства.

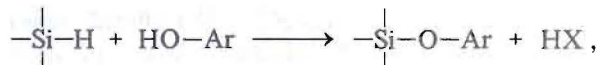
Одним из интересных и перспективных направлений химии полисилоксанов является разработка методов конструирования полимерных композитов, обладающих практически ценными свойствами. Это вызвано тем, что многие технические характеристики таких композитов существенно превышают аналогичные характеристики немодифицированных полисилоксанов [1].

Композиты, полученные в виде органо-неорганических гибридов, сочетают в себе эластичность и гибкость органических компонентов с высокой термостойкостью, механической прочностью и химической стабильностью, характерными для неорганических материалов [2]. Это позволяет существенно расширить области и возможности применения таких полимерных материалов [3].

При получении гибридных покрытий широко применяются включенные в полисилоксановую матрицу пленкообразующие органические полимеры, образующие термопластичные покрытия с комплексом ценных физико-химических свойств (высокая эластичность, механическая прочность, абразивоустойчивость и др.) [4, 5]. Для конструирования гибридных покрытий различного назначения использование кремнийорганических мономеров и олигомеров представляет особый интерес, так как они обладают хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей. Это дает возможность получать растворы с достаточно высоким содержанием основного вещества (более 40%) [6]. Технология формирования полимерных покрытий из таких растворов особенно перспективна в связи с их меньшей вязкостью и меньшим поверхностным натяжением (лучшей смачиваемостью) по сравнению с растворами соответствующих полимеров. Это повышение кроющей способности таких растворов позволяет им проникать в поры и дефекты обрабатываемых поверхностей. При использовании гибридных композитов на основе кремнийорганических мономеров и олигомеров образование полимерного покрытия протекает не только на поверхности, но и в порах материала.

Одним из наиболее простых и перспективных методов формирования полисилоксановой матрицы является золь-гель метод гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов [7]. Проведение золь-гель процесса в присутствии органических соединений приводит к образованию органо-неорганических гибридов [8].

В случае использования полифенолов стабильность и однородность получаемых при этом структур должна обеспечиваться за счет химического связывания компонентов системы между собой:



где X – OR, OH, Cl, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array}$

В исследовании возможности проведения процесса гетерофункциональной поликонденсации олигоэтоксисилоксанов с 1,4-дигидроксibenзолом (гидрохиноном) или 1,3,5-тригидроксibenзолом (флороглюцином) и заключалась основная цель настоящей работы.

Экспериментальная часть

Содержание кремния в полученных образцах определяли гравиметрически разложением навески исследуемого вещества смесью 20% олеума и концентрированной азотной кислоты с последующим прокаливанием остатка до постоянной массы при 800°C [9].

Плотность ρ (г·см⁻³) полученных твердых материалов измеряли методом Архимеда (система толуол–вода). Пористость W (%) определяли по адсорбции–десорбции этанола на пружинных вакуумных весах Мак-Бена [10]. Микротвердость (МТ) измеряли на микротвердометре ПМТ-3.

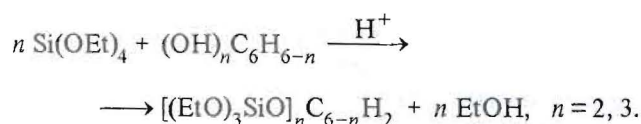
Все вышеперечисленные параметры были определены для образцов, не растрескивающихся в процессе вы-

сушивания или измерений. Точка гелеобразования характеризовалась временем, по истечении которого система теряла подвижность.

Термические исследования проводили на дериватографе Q-1500D (Венгрия) до 1000°C, скорость нагрева 20 град·мин⁻¹.

Для электронно-микроскопического исследования ксерогелей использовали прибор ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 75 кВ.

Для получения гибридных покрытий золь-гель методом в полученный гидролизат тетраэтоксисилана вводили органические компоненты – гидрохинон (I) (Вектон) или флороглюцин (II) (Merck). Наряду с ними использовали 1,4-бис(триэтоксисилил)оксibenзол (III) и 1,3,5-трис(триэтоксисилил)оксibenзол (VI). Они были получены взаимодействием Si(OEt)₄ с гидрохиноном и флороглюцином в мольном соотношении 2:1 и 3:1 в присутствии CF₃COOH в качестве катализатора в соответствии с общим уравнением



1,4-Бис(триэтоксисилил)оксibenзол (III). Смесь 10.0 г (0.048 моль) ТЭОС, 1.32 г (0.012 моль) гидрохинона и 0.2 г CF₃COOH кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, после чего отгоняли образовавшийся этиловый спирт. При перегонке остатка в вакууме выделено 2.5 г (48% от теоретического) соединения (III), $T_{\text{кип}}=180-190^\circ\text{C}$ (0.01 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.88 с (4H, H_{ар}), 3.89 кв (12H, -Si-O-CH₂-), 1.23 т (18H, CH₃).

1,3,5-Трис(триэтоксисилил)оксibenзол (IV). Синтезировано аналогично из 10.0 г (0.048 моль) ТЭОС, 1.0 г (0.008 моль) флороглюцина и 0.2 мл CF₃COOH. Выход 1.2 г (25%), $T_{\text{кип}}=210-220^\circ\text{C}$ (0.01 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6.64 с (3H, H_{ар}), 3.85 кв (18H, -Si-O-CH₂-), 1.24 т (27H, CH₃). Соединения (III), (IV) – легко гидролизующиеся бесцветные жидкости со слабым запахом.

Для формирования полисилоксановой матрицы использовали смеси полиэтоксисилоксанов (V) и (VI), синтезируемые контролируемой гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в условиях кислотного катализа.

Для получения олигомеров (V) и (VI) использовали 9.8 г (0.044 моль) ТЭОС, 4.8 г (0.104 моль) этилового спирта, а также 1.1 и 1.2 г 0.01 н. HCl соответственно. Компоненты смешивали в следующем порядке: этиловый спирт, раствор соляной кислоты, ТЭОС. Полученную смесь помещали в полипропиленовые

баночки с завинчивающимися крышками (по три образца на каждую из систем) и выдерживали в течение 2–4 сут в термостате при 90°C до превращения в ксерогель (табл. 1).

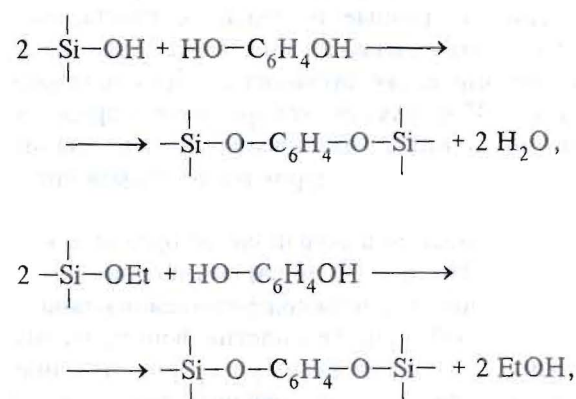
Таблица 1

Скорость гелеобразования в системе Si(OEt)₄-H₂O-EtOH-HCl при различном количестве раствора HCl

Олиго- мер	Коли- чество 0.01 н. HCl, г	Содержа- ние SiO ₂ в жидком олигомере, %	t_1^*	t_1^*	Состояние застывшего геля
			ч		
(V)	1.1	59.13	98	106	Монолитный
(VI)	1.2	57.90	44	48	»

* t_1 – время образования жидкого олигомера с максимально достигнутым содержанием SiO₂, при котором смесь сохраняла подвижность; t_2 – продолжительность гелеобразования.

Образование полимерных композитов на основе продуктов конденсации смеси олигоэтоксисилоксанов (V) и (VI) с гидрохиноном и флороглюцином обусловлено протеканием следующих основных реакций (на примере гидрохинона):



Для их проведения к 0.5 г смеси полиэтоксисилоксанов (V) или (VI) в диметилацетамиде (ДМАА), нагретом до 70–80°C, прибавляли раствор гидрохинона (I) или флороглюцина (II) в ДМАА и 0.2 мл CF₃COOH. Количество гидрохинона варьировали от 0.015 до 0.075, флороглюцина – от 0.01 до 0.04 г. Горячую смесь выливали на стеклянную пластинку и высушивали при 80°C в парах ДМАА в течение 1–2

сут. При этом на поверхности стекла образовывались полимерные пленки. Физико-химические свойства некоторых из них представлены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-химические свойства
полимерных пленок (VII)–(XI)*

Ком- по- зит	Оли- го- мер	Содержа- ние фено- ла, г	t^{**} , ч	ρ , г·см ⁻³	W, %	MT, кг·мм ⁻²
(VII)	(V)	0.03	18	1.45	37	90
(VIII)	(V)	0.045	18	1.46	35	90
(IX)	(VI)	0.045	18	1.44	37	88
(X)	(VI)	0.03	21	1.48	35	96
(XI)	(VI)	0.03	23	1.53	32	101

* (VII)–(IX) – пленки на основе гидрохинона; (X), (XI) – пленки на основе флороглюцина.

** t – продолжительность высушивания пленки при 80°C.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что пленки (X) и (XI), в которых сшивающим агентом является флороглюцин, обладают несколько большей плотностью и микротвердостью, несмотря на то, что концентрация флороглюцина в покрытии меньше, чем в системах с гидрохиноном. Это можно объяснить тем, что трифункциональный флороглюцин в отличие от дифункционального гидрохинона связывает силоксановые структуры в трехмерную сетку.

На кривых ДТА (рис. 1) композитов (VII), (VIII) и (X) присутствуют два максимума. Эндотермический пик при 150–180°C соответствует удалению из композита сорбированных этанола и воды. Экзотермический максимум в интервале 400–600°C вызван выгоранием органических компонентов (этоксильные группы, бензольные ядра). Смещение экзотермического максимума в область высоких температур на кривых ДТА композита (X) по сравнению с композитами (VII) и (VIII) указывает на его повышенную устойчивость к термоокислению, что обусловлено его сшитой трехмерной структурой.

Замена гидроксильных групп в гидрохиноне и флороглюцине на триэтоксисилильные позволяет увеличить начальное содержание этоксигрупп в композитах, образующихся при взаимодействии с гидролизатами $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (V) и (VI). Соединения (III) и (IV) – жидкости, образующие с олигомерами (V) и

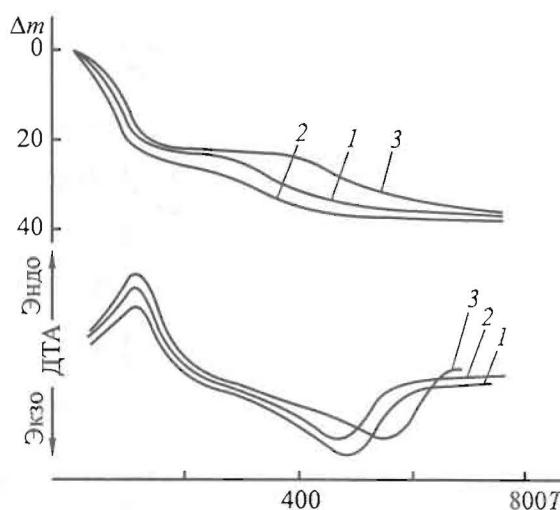
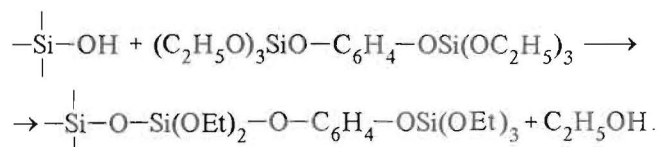


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ композитов (VII), (VIII), (X). Пленка: 1 – на основе гидрохинона (VII), 2 – на основе гидрохинона (VIII), 3 – на основе флороглюцина (X). Δm – потеря массы (мас%), T – температура (°C); то же для рис. 2.

(VI) гомогенные жидкие смеси. Формирование из этих смесей композитов обусловлено протеканием параллельно-последовательных реакций конденсации (переэтерификации) по общей схеме



Синтез композитов из триэтоксисилильных производных гидрохинона, флороглюцина и олигомеров (V) и (VI) осуществляли следующим образом. К 0.7 г смеси олигомеров (V) и (VI) в 0.5 г этилового спирта добавляли 1,4-бис(триэтоксисилил)оксибензол (от 0.05 до 0.5 г) или 1,3,5-трис(триэтоксисилил)оксибензол (от 0.2 до 0.5 г) и 0.03 г раствора 0.01 н. соляной кислоты. Полученную смесь выливали на стеклянную пластинку, которую высушивали при 80°C в течение 1–2 сут. Физико-химические свойства некоторых из них представлены в табл. 3.

На рис. 2 приведены кривые ТГ и ДТА для образцов (XVI) и (XVII). Так же как и в случае с композитами на основе фенолов (рис. 1), на графике видны два максимума. Эндотермический пик (140–180°C) соответствует удалению из системы сорбированных этанола и воды. Экзотермические пики кривых ДТА в интервале 450–630°C для композитов (XVI) и (XVII) несколько смещены в высокотемпературную область по сравнению с образцами (VII) и (X).

Структуры всех синтезированных композитов сходны. В качестве примера на рис. 3 представлена элект-

Таблица 3
Физико-химические свойства
полимерных пленок (XII)–(XV)*

Ком- по- зит	Оли- го- мер	Содержание алкоксиси- лилфенола, г	t, ч	ρ , г·см ⁻³	W, %	MT, кг·мм ⁻²
(XII)	(V)	0.25	23	1.54	33	104
(XIII)	(VI)	0.25	18	1.47	35	98
(XIV)	(V)	0.4	23	1.59	29	112
(XV)	(VI)	0.4	18	1.47	32	105

* (XII), (XIII) – полимеры на основе 1,4-бис(триэтоксисилил)оксибензола; (XIV), (XV) – 1,3,5-трис(триэтоксисилил)оксибензола.

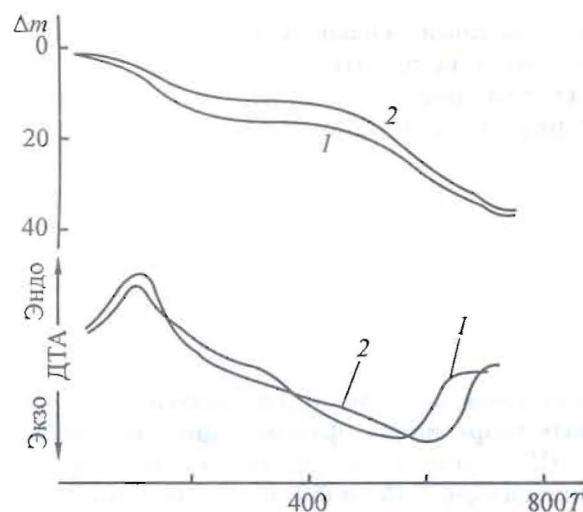


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ пленок (XVI), (XVII). Пленка: 1 – (XVI) на основе 1,4-бис(триэтоксисилил)оксибензола (III) и олигомера (V), 2 – (XVII) на основе 1,3,5-трис(триэтоксисилил)оксибензола (IV) и олигомера (VI).

ронная микрофотография композита (VIII). Структура достаточно однородна, средний размер пор равен 15–20 нм.

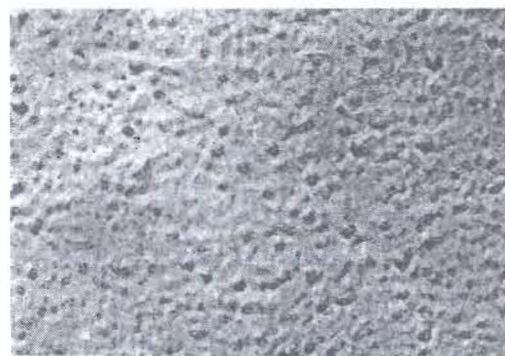


Рис. 3. Электронная микрофотография пленки из композита (VIII).

Увеличение 80 000.

Выводы

Впервые получены полиэтоксисилоксаны, сшитые гидрохиноном или флороглоцином. Структуры, сшитые флороглоцином, обладают большей термоокислительной устойчивостью, чем сшитые гидрохиноном.

Список литературы

- [1] Харитонов Н.М., Кротиков В.А., Худоблин Ю.И. Органосиликатные материалы – свойства и технология применения. Л.: Наука, 1979. 202 с.
- [2] Handbook of Sol-Gel Science and Technology. V. 1. Sol-Gel Processing / Ed. S.Sakka. New York: Kluwer Acad. Publ., 2005. 680 p.
- [3] Pat. 7,166,661 U.S., B2.
- [4] Сорокин М.Ф., Шодз Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1981. 448 с.
- [5] Tomita R., Urano S. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 2917–2926.
- [6] Pat. 6,291,697 U.S., B1.
- [7] Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Acad. Press, 1990. 908 p.
- [8] Химич Н.Н. // ФХС. 2004. Т. 30. № 5. С. 586–603.
- [9] Крешков А.П., Борк В.А. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: 1962. 420 с.
- [10] Вензель Б.И., Сватовская Л.Г. // ФХС. 1994. Т. 20. № 4. С. 523–528.