

УДК 541.128; 544.723

# ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЛІНІЙНИХ ПОЛІДИМЕТИЛ- СИЛОКСАНІВ ТА ГІДРОФОБІЗАЦІЯ НИМИ БАЗАЛЬНОГО 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 АН 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 олигомерів (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

Стаття 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

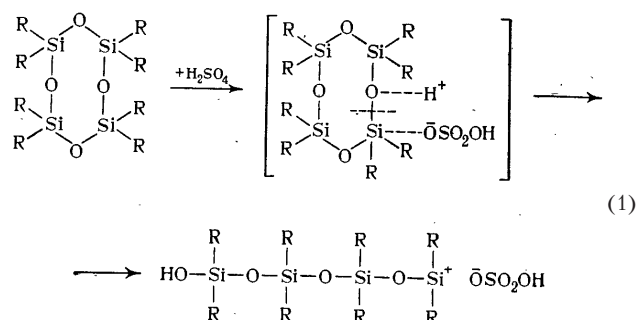
The article is devoted to methods for producing a reactive polyorganosiloxane oligomer by depolymerization of linear polydimethylsiloxane (PMS). In the paper examined the structure, molecular weight distribution of the depolymerizates -DPMS and properties of the hydrophobization.

**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.

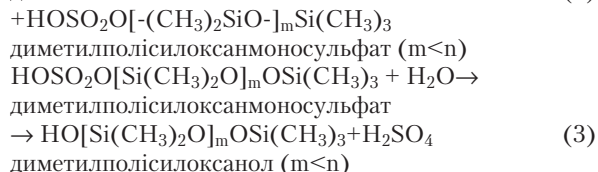
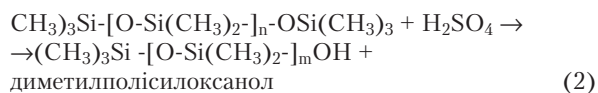
В результаті деполімеризації олигомерних циклічних диметилполісилоксанів (ПМС-20, 50, 100, 300) з різною молекулярною масою і ступінню полімеризації, в присутності каталізатора катіонного типу - концентрованої сірчаної кислоти, утворюються деполімеризати поліорганосилоксанів (ДПМС) (реакція №1) зі зменшенням ступенем полімеризації і молекулярною масою [3]. Наприклад деполімеризація октаметилциклоксилосилану (де R=CH<sub>3</sub>) проходить слідуючим чином:



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

## 2. Експериментальна частина

Лінійні ПМС теж можуть деполімеризуватися по запропонованому нами механізму, з використанням концентрованої 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а також ПАР типу алкілмоносультату – емульгатора Е-30. При цьому утворюються ДПМС, що містять на кінцях молекули групи диметилполісілоксанмоносультату або сульфогрупи ( $-\text{OSO}_2\text{HO}$ ) (реакція 2) та, або після гідролізу цих сульфогруп водою містять силанольні групи ( $\text{HO}-\text{Si}$ ) диметилполісілоксанолу (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 18-240°C наносили на поверхню базальтового листа в кількості 10-100 г/м<sup>2</sup> 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 полідиметилсілоксану 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%.

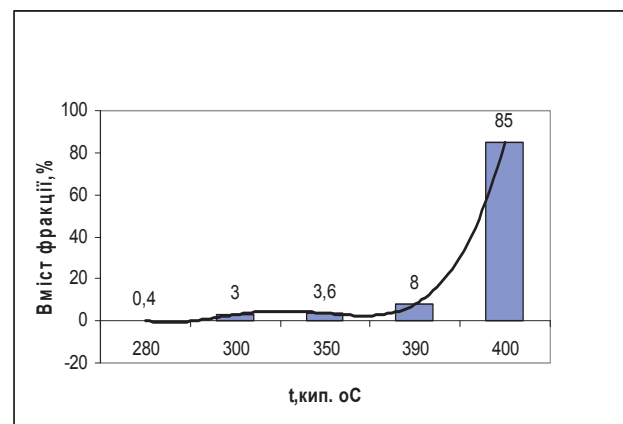


Рис. 1. Гістограма фракційного розподілу ПМС-100 по температурах кипіння при фракційній розгонці в лабораторних умовах

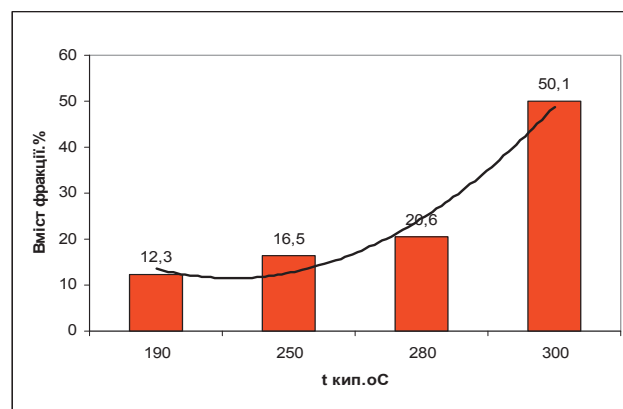


Рис. 2. Гістограма фракційного розподілу ДПМС-100 по температурах кипіння, (після деполімеризації ПМС-100 при 80°C, 2 год., 48%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,3% Е-30)

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

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

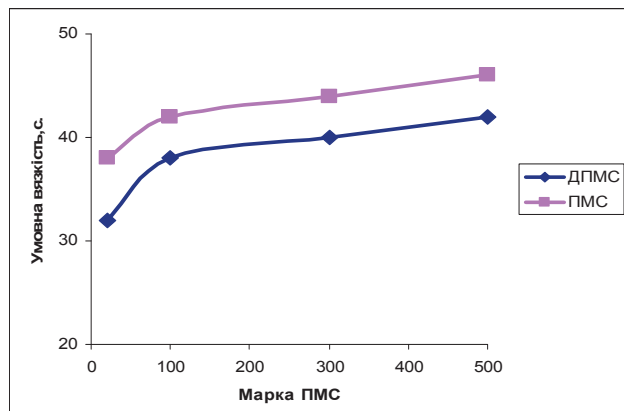


Рис. 3. Залежність умовної в'язкості різних марок ПМС і їх ДПМС від молекулярної маси - торгової марки вихідного полідиметилсилоксана

Вони містять на кінцях макромолекули триметилсилильну 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [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].

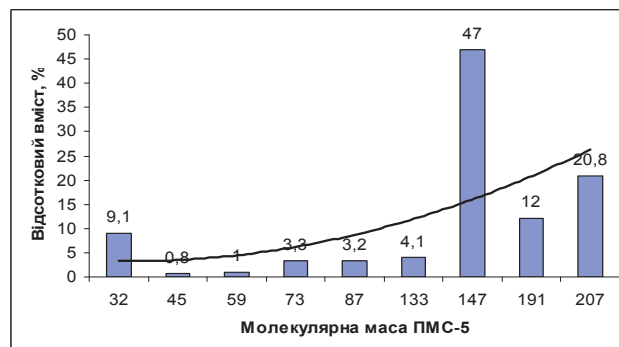


Рис. 4. Молекулярно масовий розподіл ПМС-5 на основі даних мас-спектро-скопії, при температурі 26,8°C

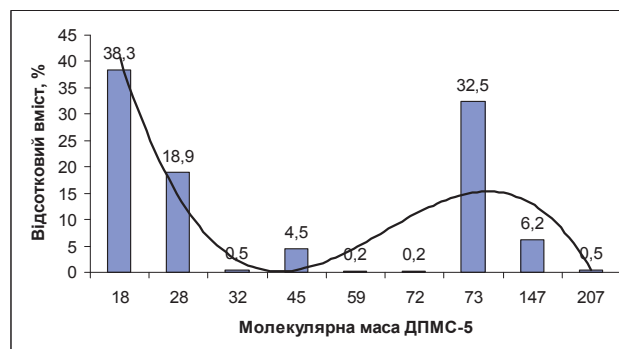


Рис. 5. Молекулярно масовий розподіл ДПМС-5 на основі даних мас-спектро-скопії при температурі 26,8°C

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

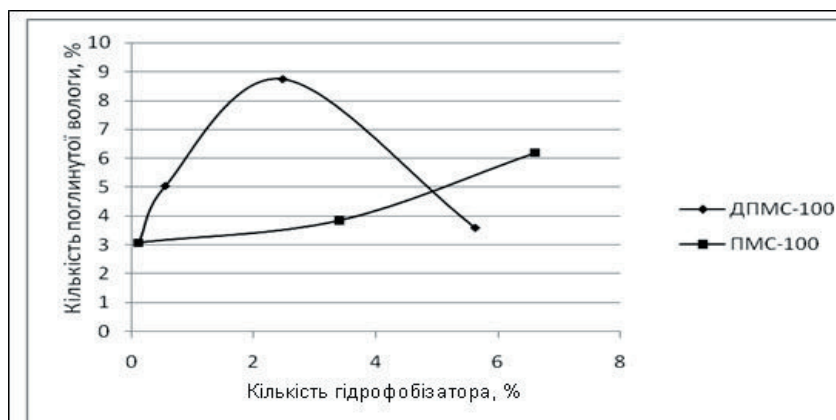


Рис. 6. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості нанесеного гідрофобізатора (% мас. ПМС-100, ДПМС-100, після 250°C, 2 год.)

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).

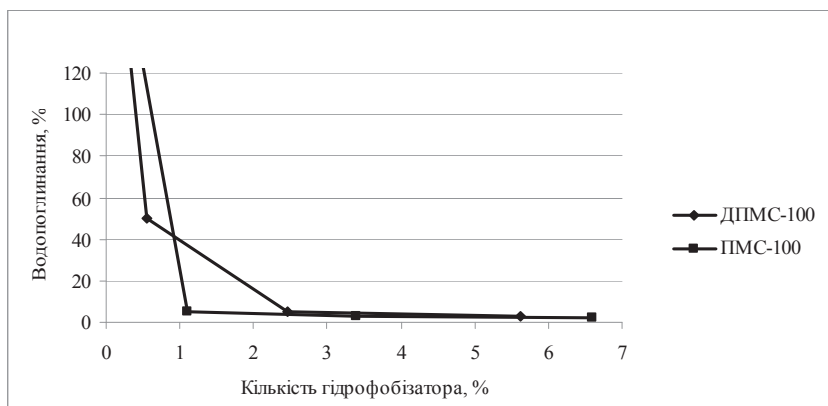


Рис. 7. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості гідрофобізатора ПМС-100 і ДПМС-100, %, мас. (після 250°C, 2 год.)

спеціальну вакуумну електропіч, де витримують при температурі 250°C 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 мату 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-

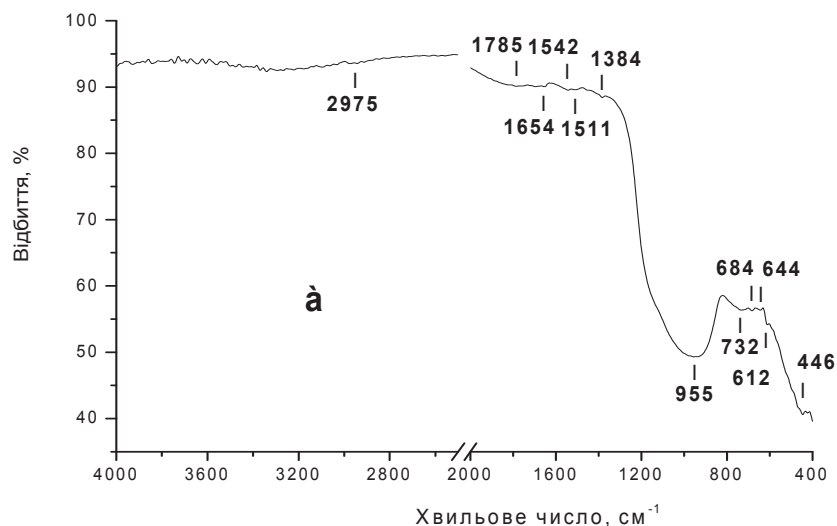


Рис. 9. Інфра-червоні спектри негідрофобізованого базальтового волокна

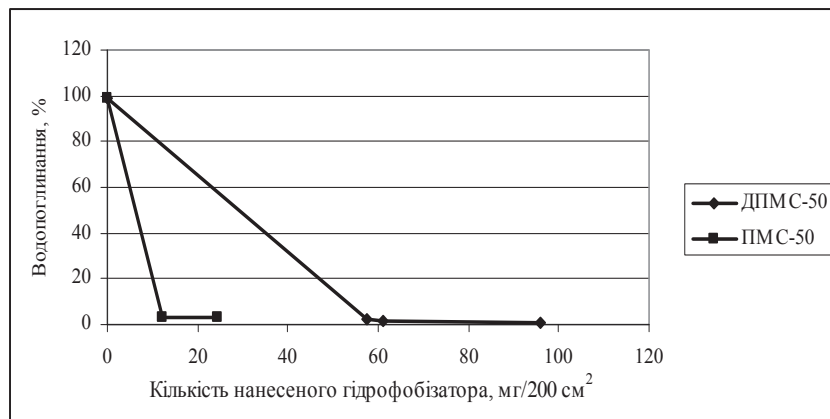


Рис. 8. Залежність вологопоглинання зразків базальтового волокна від кількості нанесеного на поверхню волокна, гідрофобізатора ПМС-50 і ДПМС-50 в мг/200см², (після 250°C, 2 год.)

Вологопоглинання 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% H<sub>2</sub>O для гідрофобізованого волокна, тобто майже однаково для двох гідрофобізаторів ПМС і ДПМС.

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

ційним розпиленням 5% спиртового розчину гідрофобізаторів ПМС-50 і ДПМС-50, (рис. 8), вологопоглинання базальтового волокна зменшується з 100% до 1-2 % H<sub>2</sub>O.

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).

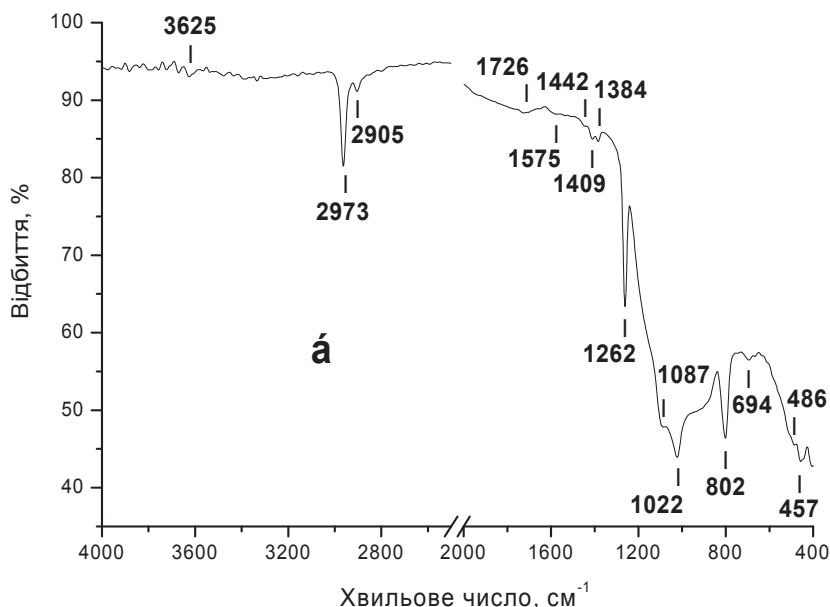


Рис. 10. Інфра-червоні спектри базальтового волокна гідрофобізованого деполімеризатом ДПМС-100 (250°C, 2 год.)

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-

тилсилієвих груп в області 2973-2905  $\text{cm}^{-1}$ , та деформаційних коливань цих груп в області 1262-1022  $\text{cm}^{-1}$  [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., -521с.
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. Терещ, А.А. Чуйко. // Укр. хим. журнал, -1994, №60(5-6), -с. 380-385 .
11. Курта О.С. Синтез та властивості кремнийорганічних 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.