

Продолжение. Начало в № 3, 4, 6, 7, 8'2003

Кремнийорганические смолы

Кремнийорганические или полиорганосилоксановые смолы представляют собой высокомолекулярные вещества, образующиеся в результате химических превращений различных мономерных соединений кремния, содержащих органические радикалы и функциональные группы, способные замещаться на гидроксил.

Александр Воробьев

alex@hit.mldnet.com

Эти смолы получают в результате гидролиза и последующей реакции поликонденсации следующих мономерных соединений кремния (рис. 1): алкил- или арилхлорсиланы алкил- или арилалкоксиланы, где R — органический радикал, который может иметь различные значения: R = CH₃ (метил); R = C₂H₅ (этил); R = CH₂=CH (винил); R = C₆H₅ (фенил).

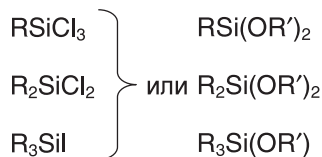


Рис. 1

По своей химической природе полиорганосилоксановые смолы характеризуются тем, что их молекулы состоят из цепей, построенных из чередующихся атомов кремния и кислорода (рис. 2).

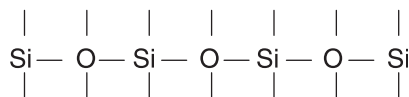


Рис. 2

За счет остальных валентностей кремний может быть связан с различными алкильными и арильными радикалами R. Поэтому полиорганосилоксановые смолы по своим свойствам, главным образом по нагревостойкости, занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями.

Группировки атомов кремния и кислорода обуславливают жесткость и твердость композиций, а органические радикалы — их эластичность.

Физико-химические свойства полиорганосилоксановых смол могут изменяться в очень широких пре-

делах в зависимости от соотношения между органическими радикалами и кремнием, от природы и величины органических радикалов, от степени полимеризации конечного продукта и других факторов.

Высокополимерные кремнийорганические соединения получают в результате синтеза из алкил- и арилзамещенных эфиров ортокремниевой кислоты или из алкил- и арилсиланхлоридов, которые при гидролизе образуют гидроксилпроизводные (силанолы), при нагревании конденсирующиеся в смолы.

Получение алкил- и арилхлорсиланов

Основным промышленным методом получения мономерных кремнийорганических соединений (алкил- и арилхлорсиланов) является метод непосредственного воздействия алкил- или арилгалогенов: хлористого метила (CH₃Cl); хлористого этила (C₂H₅Cl); хлорбензола (C₆H₅Cl) или хлорвинила (CH₂=CHCl) на сплав кремния и меди. Медь является катализатором реакции. Реакция эта требует различных условий и температур. В результате реакции получается смесь соответствующих хлорсиланов с различными степенями замещения, которые разделяются разгонкой на ректификационных колонках с выделением чистых индивидуальных мономеров.

Другой метод получения алкил- или арилгалогеносиланов — метод Гриньяра — заключается в том, что эти соединения получают при взаимодействии смеси алкил- или арилхлоридов и эфира ортокремниевой кислоты или четыреххлористого кремния с металлическим магнием. Этот метод сложнее первого и связан с потерей магния, поэтому предпочитают первый метод (основной), где медь, применяемая в качестве катализатора, сохраняется.

Свойства наиболее широко применяемых алкил- и арилхлорсиланов приведены в таблице 1.

Кроме приведенных в таблице, имеются также соединения с различными радикалами в молекуле, например: метилфенилдиалхлорсилан (CH₃)C₆H₅SiCl₂, метилвинилдиалхлорсилан (CH₃CH₂=CHSiCl₂), которые также применяются для изготовления кремнийорганических лаков. Все эти вещества представляют собой жидкости, имеющие различные температуры кипения от 66 до 300 °С. Исходными материалами также могут служить соответствующие алкил- или арилалкоксиланы (замещенные эфиры ортокремниевой кислоты): RSi(OR')₃, R₂Si(OR')₂ и R₃Si(OR'), где R' — радикал OC₂H₅.

Таблица 1

Название соединения	Химическая формула	Плотность	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Метилтрихлорсилан	CH ₃ SiCl ₃	1,27	65,7	-77,8
Диметилдиалхлорсилан	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,06	70,1	-76,1
Этилтрихлорсилан	C ₂ H ₅ SiCl ₃	1,24	98,8	-105,6
Диэтилдиалхлорсилан	(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	1,05	129,0	-96,5
Винилтрихлорсилан	CH ₂ =CHSiCl ₃	1,26	92,0	-
Фенилтрихлорсилан	C ₆ H ₅ SiCl ₃	1,32	201,0	-
Дифенилдиалхлорсилан	(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	1,22	304,4	-

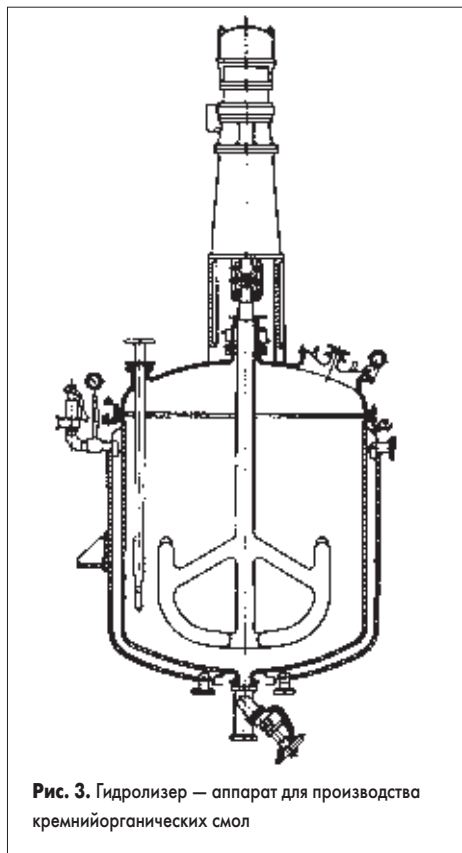


Рис. 3. Гидролизер — аппарат для производства кремнийорганических смол

Синтез полимерных кремнийорганических соединений

Для получения полимерных кремнийорганических смол, лаков и компаундов мономерные соединения, полученные одним из вышеописанных методов, например ди- и трихлорсиланы R_2SiCl_2 и $RSiCl_2$, подвергаются дальнейшей обработке — гидролизу.

В реактор (рис. 4) загружается вода с растворителем, и затем хлорсиланы, растворенные в растворителе (обычно в толуоле), загружаются в реактор под воду при постоянном перемешивании (иногда вместе с водой вводится бутанол). Процесс гидролиза идет с выделением тепла, поэтому реактор необходимо охлаждать проточной водой для поддержания температуры в нем не выше $50\text{ }^\circ\text{C}$.

В результате гидролиза от мономера отщепляется хлор и образуются гидроксилпроизводные продукты гидролиза — силанолы, которые являются нестойкими и конденсируются при нагревании в более сложные соединения — силоксаны, состоящие из силоксанов и их звеньев, растворимых в смеси растворителей. Избыток воды обеспечивает слабокислую среду, что в свою очередь уменьшает возможность получения циклических соединений, снижающих термоэластичность готовой смолы.

Реакция гидролиза ди- и трихлорсиланов представлена на рис. 4.

Как видно из приведенной схемы, при гидролизе образуется смесь силанолов, представляющих собой функциональные моно-

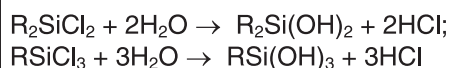


Рис. 4

меры, имеющие две и три реакционноспособные гидроксильные группы — силандиолы $R_2Si(OH)_2$ и силантриолы $RSi(OH)_3$. Если в реакцию поликонденсации вступают бифункциональные соединения — силандиолы, то получаемый полимер имеет линейное строение и обеспечивает эластичность конечного продукта. Реакция идет по схеме, изображенной на рис. 5.

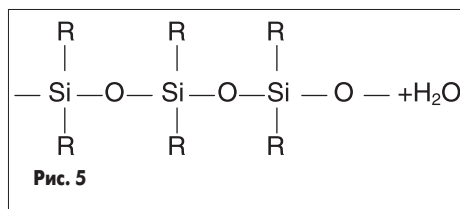


Рис. 5

Если мономер имеет более двух реакционноспособных групп, например силантриолы $RSi(OH)_3$, то образуется полимер пространственного строения. В этом случае реакция идет согласно схеме, представленной на рис. 6.

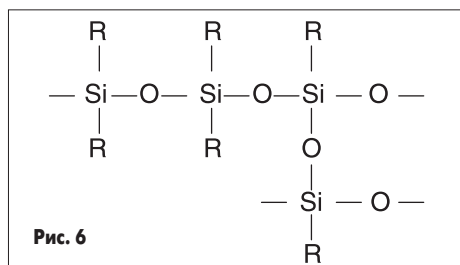


Рис. 6

Для получения кремнийорганических смол и лаков с необходимыми техническими характеристиками, то есть с достаточной эластичностью и необходимой скоростью отверждения, обычно подвергают гидролизу и последующей поликонденсации смесь ди- и трифункциональных соединений. При этом получают пространственные полимеры с поперечными сшивками цепей молекул, а количество сшивков зависит от количества трифункционального мономера.

После отстаивания и разделения реакционной смеси на два слоя нижний водный слой сливают, а верхний раствор смолы многократно промывают водой до нейтральной реакции на хлор. Затем массу пропускают через фильтр в отгонный куб, где происходит отгонка растворителей. После этого продукт поступает на поликонденсацию. Поликонденсация продуктов гидролиза может производиться как при повышенной температуре (термическая поликонденсация), так и при нормальной температуре (каталитическая полимеризация) в присутствии катализатора.

Кремнийорганические смолы марки К изготавливают методом совместного гидролиза. Поликонденсация фенилтрихлорсилана ($C_6H_5SiCl_3$) с диметилдихлорсиланом $(CH_3)_2SiCl_2$ или метилтрихлорсиланом $(CH_3)SiCl_3$ производится методом прямого синтеза.

Кремнийорганические смолы марок К-40, предназначенные для получения лаков К-44, КО-916 (б. К-47) и др., изготавливаются способом термической поликонденсации при $130\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ при непрерывном перемешивании или при $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ и вакууме 600 мм рт. ст. В смолы К-44, КО-916 (б. К-47) и КО-918 (б. К-54) перед процессом поликонденсации добавляют

полиэфир № 315 в количестве 10–15%, который способствует ускорению реакции поликонденсации начальных продуктов гидролиза. Процесс контролируется по времени желатинизации пробы на плитке при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и заканчивается, когда время составляет 1–3 мин.

При необходимости получения твердых сухих смол (К-40, К-42) последние по их готовности в расплавленном виде выгружают из реактора на транспортную ленту, охлаждаемую водой, где они охлаждаются и далее поступают в мельницу для размола.

При получении лаков смолу растворяют в толуоле, доводят концентрацию до 60%, пропускают через центрифугу и сливают в тару. Смолы марок КО-921 (б. К-55), КО-922 (б. К-56), К-57 и К-60 получают методом каталитической полимеризации при $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии щелочного катализатора. Процесс полимеризации продолжается 3–15 ч и контролируется по вязкости (10-процентный раствор смолы в толуоле). По достижении готовности смолы в реактор для нейтрализации катализатора вводится двойной избыток кислоты, и процесс прекращается. Смолу растворяют в соответствующем растворителе и доводят концентрацию до 25–35% (при постоянном перемешивании). Для поглощения избытка соляной кислоты в раствор добавляют мел в количестве 0,2–0,3% объема раствора, перемешивают и перекачивают в отстойник, где происходит осаждение мела.

Раствор смолы пропускают через фильтр, перекачивают в отгонный куб, где происходит отгонка растворителя до 50–60-процентной концентрации лака. Затем лак пропускают через центрифугу и выгружают в тару. Кремнийорганические смолы, полученные методом каталитической полимеризации, обладают более высокой термоэластичностью, по сравнению со смолами, полученными методом термической поликонденсации. Объясняется это тем, что в первом случае благодаря присутствию щелочных катализаторов преобладает реакция ступенчатой поликонденсации с образованием линейных полимеров с большой молекулярной массой. Кремнийорганические смолы марки ЭФ получают методом совместного гидролиза с последующей поликонденсацией фенилтриэтоксисилана с диэтилдихлорсиланом или диэтилдиетоксисиланом, а также при совместном гидролизе с последующей поликонденсацией фенилтриэтоксисилана со смесью диэтилдихлорсилана с диэтилдиэтоксисиланом.

Кремнийорганические смолы вышеописанных марок ЭФ и К способны под действием нагревания переходить из растворимой стадии в нерастворимую с образованием трехмерного пространственного полимера. Затвердевание этих смол происходит при $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Для понижения температуры затвердевания к ним добавляют катализаторы — соли алюминия или цинка, а также их органические соединения. Кремнийорганические смолы марок ЭФ и К применяются для изготовления электроизоляционных пропиточных покровных и клеящих лаков (для слюдяной изоляции, нагревостойких проводов, стеклолакотканей, теплостойких эмалей, компаундов).