

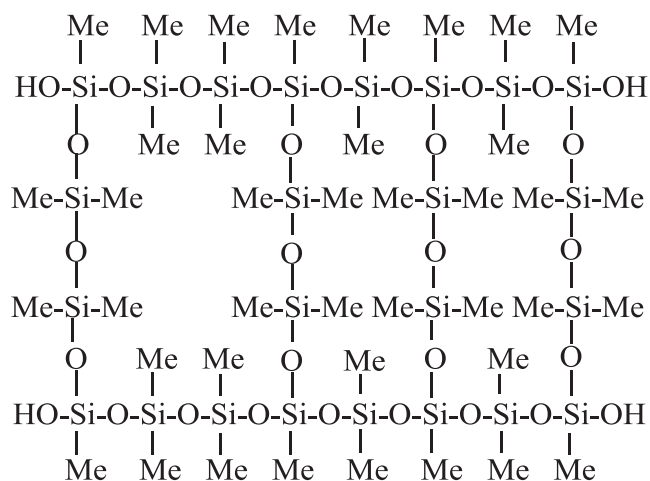
СИНТЕЗ ПОЛИ(ОРГАНО)(ГИДРОКСИ)СИЛОКСАНОВ С ЗАДАННОЙ СТЕПЕНЬЮ КОНДЕНСАЦИИ

Разработана эффективная управляемая технология получения поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации $n \leq 0.833$, общей формулы $\{[R^1R^2SiO]_a[R^3SiO_{3/2}]_b[O_{1/2}H]_c\}_d$ (I, где $R^1, R^2, R^3 = \text{Alk, Ar, Vinyl, CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $a/b = 2-5$, $b/c = 0.833-2$).

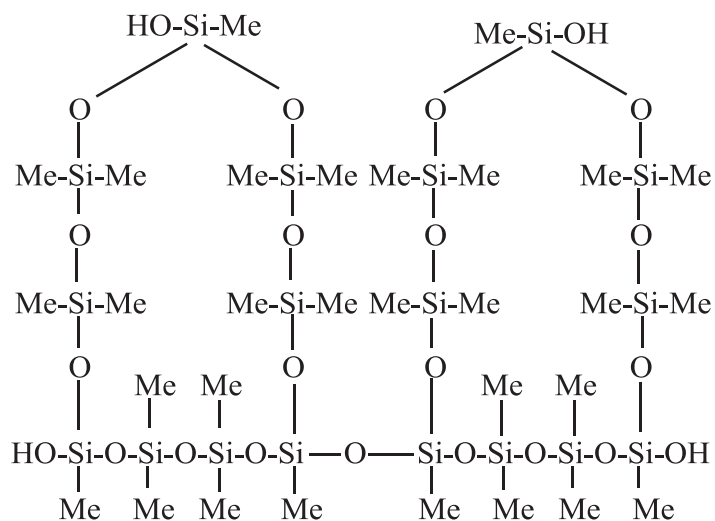
В первую очередь синтезируют полисилоксан общей формулы $\{[R^1R^2SiO]_a[R^3SiO_{3/2}]_b[O_{1/2}R^4]_c\}_d$ (II $R^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) конденсацией органотриалкоксисилана $R^3Si(OR^4)_3$ - источника Т-звеньев – с диорганоциклоксиланом $[R^1R^2SiO]_l$ ($l = 3-5$) - источником D-звеньев. Под степенью конденсации n принимается отношение количества алкокси-групп, участвовавших в процессах гидролиза-конденсации с образованием силоксановой связи, к общему количеству алкокси-групп в реагирующем органотриалкоксисилане, или применительно к продукту ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) отношение количества сконденсированных (силоксановых) связей атомов кремния фрагментов R^3SiO_3 , к общему количеству связей Si-O фрагментов SiO_3 в олигомере. Диорганоциклоксиланы имеют степень конденсации $n = 1$. Поэтому, для синтеза полигидроксисилоксана с заданной степенью конденсации $n \leq 0.833$ реакцией 1 моля диорганоциклоксилана с y молями органотриалкоксисилана берут мольное количество x низшей карбоновой кислоты, рассчитываемое по уравнению

$$x = n \cdot f \cdot y / 2,$$

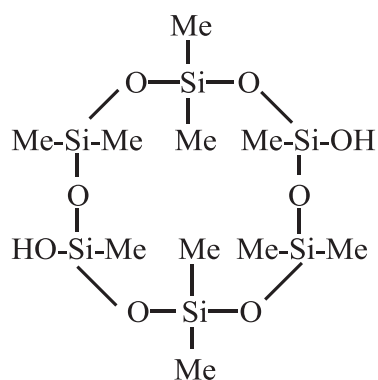
где f – функциональность силана, необходимое только для АГПК трехфункционального алкоксисилана ($f = 3$), при условии, что степень конденсации продукта будет $n \leq 0.833$.



$$\mathbf{Ia} \quad n = 20/24 = 0.833$$



$$\mathbf{Ib} \quad n = 14/18 = 0.778$$



$$\mathbf{Iv} \quad n = 4/6 = 0.667$$

Чтобы раскрыть диорганосиликоксан под действием органотриалкоксилана с образованием олигомера вида $[D_a T_b (O_{1/2} R^4)_c]_d$ реакцию проводят в присутствии кислых катализаторов с

последующим добавлением воды в мольном количестве m , необходимом для полного гидролиза остаточных алкок-си-групп, которое рассчитывают по уравнению

$$m = yf - 2x.$$

Получаемая в результате АГПК степень поликонденсации соответствует уравнению

$$n = 1 - m/yf,$$

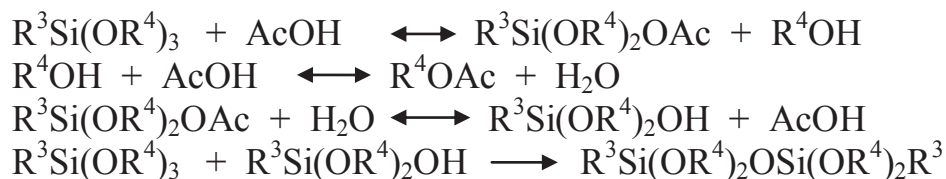
где m – мольное количество гидроксильных групп в продукте, и полностью подтверждается результатами титрования по Фишеру.

Обнаружена зависимость времени желирования синтезированных поли(органо)(гидрокси)силоксанов с равной и различной степенью конденсации от строения циклических макроолигомеров.

Область применения синтезированных поли(органо)(гидрокси)силоксанов определяется способностью $\equiv\text{SiOH}$ -групп конденсироваться между собой с образованием термо-, водо- и химически стойких полимеров. Отвержденные в тонком слое они образуют полимерные пленки с высокими антиадгезионными свойствами, диэлектрическими характеристиками, масло- и бензостойкостью, термоокислительной стабильностью. В частности, простые метильные производные ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) чрезвычайно эффективны в качестве антиадгезионных покрытий для обработки пресс-форм в шинной и полимерной промышленности для облегчения выемки изделий. В зависимости от задаваемой степени конденсации нами получены три различных олигомера, для которых на основании данных спектров ЯМР ^{29}Si , элементного анализа и определения содержания гидроксильных групп титрованием по Фишеру предложены структуры (**Ia-v**).

Установлено, что с падением значений степени конденсации от 0.833 до 0.667 время желирования соединений **Ia-v** при 200°C растет от 17 мин для олигомера **Ia** до значений 41 и 89 мин для соединений **Iб** и **Iв** соответственно.

Механизм управляемой АГПК трифункциональных органоалкоксисиланов с диорганосилоксанами базируется, по нашему мнению, на ступенчатом протекании множества взаимосвязанных реакций. Ацидолиз приводит к образованию спирта, который этерифицирует органическую кислоту с образованием сложного эфира и воды. Последняя обеспечивает гидролиз первоначально образующегося моноацетоксипроизводного до органил(гидрокси)диалкоксисилана, который в условиях реакции претерпевает преимущественно гетерофункциональную конденсацию с исходным алкоксисиланом с образованием диорганилтетраалкоксидисилоксана по схеме:



Этот промежуточный продукт далее также вступает во взаимодействие с органической кислотой, постепенно образуя разветвленные олигомерные структуры. В отличие от описанной в работе [1] ацидо-гидролитической автоконденсации метилтриметоксисилана, в рассматриваемом нами процессе участвуют циклосилоксаны. В реакции их расщепления участвуют и исходные, и промежуточно образовавшиеся вещества. В конечном итоге мольное количество взятой органической кислоты по отношению к алкоксисилану определяет степень конденсации синтезируемых полиорганосилоксанов, а степень конденсации при гидролизе водой соединений **II** уже не изменяется. При этом следует отметить, что в реакциях АГПК нами были одинаково успешно апробированы гомологически родственные циклосилоксаны с различным размером циклов.

Таким образом, осуществлена успешная разработка метода синтеза поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации из доступных органотриалкоксисиланов и диорганосилоксанов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Иванов А.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. / М., 2013. 25 с.
